

Skript zur Vorlesung Allgemeine Chemie II

Educational Material

Author(s):

Nesper, Reinhard Friedrich

Publication date:

2001

Permanent link:

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-004325635>

Rights / license:

In Copyright - Non-Commercial Use Permitted

Skript zur Vorlesung Allgemeine Chemie II

Prof. R. Nesper

Inhaltsverzeichnis

1	Aufbau des Periodensystems der Elemente	1
2	Hauptgruppenmetalle	9
2.1	Alkalimetalle	9
2.2	Nachweis	9
2.2.1	Vorkommen und Darstellung	10
2.3	Chemisches Verhalten	13
2.3.1	Hydride	13
2.3.2	Sauerstoffverbindungen	15
2.3.3	Hydroxide	17
2.3.4	Halogenide	18
2.3.5	Salze von Oxosäuren	19
2.3.6	Lösungen der Alkalimetalle	19
2.4	Anwendungen	21
3	Erdalkalimetalle	22
3.1	Nachweis	24
3.2	Vorkommen und Darstellung	24
3.3	Chemisches Verhalten	26
3.3.1	Hydride	28
3.3.2	Halogenide	29
3.3.3	Oxide	30
3.3.4	Salze von Oxosäuren	31
3.3.5	Grignardverbindungen	32
3.3.6	Carbide und Nitride	33
3.4	Anwendungen	33

4	Elemente der Borgruppe	35
4.1	Nachweis	37
4.2	Vorkommen und Darstellung	38
4.3	Chemisches Verhalten von Bor	43
4.3.1	Wasserstoffverbindungen	47
4.3.2	Nitride	50
4.3.3	Sauerstoffverbindungen	50
4.3.4	Halogenide	53
4.4	Chemisches Verhalten von Al, Ga, In und Tl	55
4.4.1	Hydride und Hydridometallate	55
4.4.2	Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Metalle	56
4.4.3	Salze von Oxosäuren	56
4.4.4	Sauerstoffverbindungen der einwertigen Metalle	56
4.4.5	Halogenide der dreiwertigen Metalle	57
4.4.6	III-V-Halbleiter	58
4.4.7	Halogenide der einwertigen Metalle	58
4.5	Anwendungen	59
5	Seltenerdmetalle	60
5.1	Anwendungen	60
6	Kohlenstoffgruppe – E14	61
6.1	Nachweise	61
6.2	Vorkommen und Darstellung	63
6.3	Chemisches Verhalten von Kohlenstoff	65
6.3.1	Carbide	68
6.3.2	Oxide	70
6.3.3	Andere Verbindungen	72
6.4	Chemisches Verhalten von Si, Ge, Sn und Pb	73
6.4.1	Wasserstoffverbindungen	73
6.4.2	Halogenide	75
6.4.3	SiO_2 und Silicate	76
6.4.4	Zeolithe	83
6.4.5	Silicatgläser	85
6.4.6	Keramiken	87
6.4.7	Silicone	88
6.4.8	Andere Chalkogenide von Si, Ge und Sn	89
6.4.9	Bleiverbindungen	89
6.5	Anwendungen	91

7	Elemente der Pnictidgruppe – E15	93
7.1	Nachweise	93
7.2	Vorkommen und Darstellungen	96
7.3	Chemisches Verhalten von Stickstoff	102
7.3.1	N-H-Verbindungen	105
7.3.2	N-O-Verbindungen	108
7.3.3	Schwefelverbindungen	111
7.3.4	Halogenverbindungen	112
7.4	Verbindungen von P, As, Sb und Bi	113
7.4.1	Chalkogenide	113
7.4.2	Halogenide	119
7.5	Anwendungen	122
8	Chalcogene – E16	124
8.1	Nachweise	125
8.2	Vorkommen und Darstellungen	125
8.3	Verbindungen des Sauerstoffs	135
8.4	Verbindungen von S, Se, Te und Po	138
8.4.1	Wasserstoffverbindungen	138
8.4.2	Oxide	139
8.5	Halogenverbindungen	144
8.6	Anwendungen	144
9	Halogene – E17	147
9.1	Nachweise	147
9.2	Vorkommen und Darstellungen	148
9.3	Verbindungen	149
9.3.1	Interhalogenverbindungen	149
9.3.2	Halogenide	150
9.3.3	Sauerstoffverbindungen	153
9.3.4	Sauerstofffluoride	156
9.3.5	Pseudohalogene	156
9.4	Anwendungen	157
10	Wasserstoff – E1	158
10.1	Darstellungen	158
10.2	Verbindungen	159
11	Edelgase – E18	160
11.1	Vorkommen und Darstellungen	160
11.2	Verbindungen	160

11.3 Anwendungen 163

Abbildungsverzeichnis

1	Änderung der Atomgrößen mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode	2
2	Radialverteilungsfunktionen für ein Ein-Elektronen-Atom	2
3	Periodensystem der Elemente	4
4	Ionisierungsenergie der Hauptgruppenelemente	7
5	Elektronendichte in Kristallgittern	8
6	Downs-Zelle für die Schmelzelektrolyse von NaCl	12
7	Steinsalzstruktur	14
8	Fluorit-Typ	15
9	Struktur von MeO_2	16
10	Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmaverfahren	18
11	CsCl und NaCl Gitter	18
12	Molare Leitfähigkeit von Alkalimetalllösungen	20
13	Effektive Kristallionenradien der Elemente	23
14	β -Cristobalit	27
15	Dissoziationsdrücke P_{CO_2} der Erdalkalimetallcarbonate.	31
16	Das Phänomen der Doppelbrechung	32
17	Schrägbeziehung zwischen Bor und Silicium	37
18	B_{12} -Ikosaeder (Zwanzigflächner)	39
19	Koordination der B_{12} -Ikosaeder	39
20	Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid	41
21	Die α -Galliumstruktur	42
22	Hexagonale- und kubisch dichteste Kugelpackung.	42
23	Ausbildung von π -Bindungen am Beispiel von BF_3	43
24	Strukturen einiger Borane	48
25	Isomere des <i>closo</i> -Carbaborans $\text{B}_{10}\text{C}_2\text{H}_{12}$	49
27	Borazin	50
26	Struktur von hexagonalem Bornitrid BN.	51
28	Metaborsäure $(\text{HBO}_2)_n$	52
29	Schmelztemperaturen der Elemente	54
30	Strukturen von Fluoroaluminaten.	57
31	Die Struktur von Graphit	63
32	Das C_{60} -Molekül (Buckminsterfulleren).	64
33	Graphitverbindungen	66
34	Das Kaliumgraphit C_8K	67
35	Struktur von Calciumcarbid CaC_2	69
36	Struktur von Siliciumcarbid und Diamant	70
37	Mellithsäureanhydrid C_{12}O_9	71
38	Die Silane	74

39	Konformation des SnCl_2 -Moleküls	76
40	Rutil, $\alpha\text{-PbO}_2$	78
41	Anionenstruktur einiger Silicate	80
42	Schematische Struktur von Talk	82
43	Schematische Struktur von Muskovit	82
44	Tetraedrische und oktaedrische Schichten in Glimmer und Ton	83
45	Aluminosilicat	84
46	Schematische Darstellung von SiO_4 -Tetraedern	87
47	Schema des Bleiakкумуляtors	90
48	Struktur des festen Stickstoffs bei 20 K ($\alpha\text{-N}_2$)	96
49	Struktur des weissen Phosphors	97
50	Modifikationen des Phosphors	97
51	Struktur einer Röhre des violetten Phosphors	98
52	Struktur des schwarzen Phosphors	98
53	Modifikationen des Arsens	99
54	Struktur einer Schicht von grauem Arsen	100
55	Struktur von α -Bismuth	101
56	Ammoniakausbeute bei der Synthese	103
57	Kontaktöfen (schematisch) für die Ammoniak-Synthese.	104
58	Energieprofil der NH_3 -Inversion	105
59	Cis-trans Energieschema für Hydrazin	107
60	Anteil von NO in der Luft in Abhängigkeit von der Temperatur	108
61	Struktur der Phosphorsulfide P_4S_n ($n=3 - 10$).	120
62	Schema der Luftverflüssigung nach Linde	126
63	Die Isothermen für 1 mol (= 44 g) Kohlendioxid (CO_2)	127
64	Fraktionierte Destillation flüssiger Luft.	128
65	Elektronenanordnungen und Energieniveaus von Sauerstoff	129
66	Bildung der π -Molekülorbitale im O_3 -Molekül.	130
67	Das S-8-Molekül	131
68	Phasendiagramm des Schwefels	133
69	Struktur von α -Polonium	135
70	Struktur des H_2O_2 -Moleküls.	136
71	Energieniveaudiagramme für die Teilchen O_2^+ , O_2 , O_2^- ; O_2^{2-}	137
72	SO_2 -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland	140
73	Struktur von SeO_2	144
74	Molekülgeometrie der Interhalogenverbindungen	150
75	Semipolare Bindung am Beispiel von ClO_2^-	155
76	Strukturen der Periodensäuren	156
77	Strukturen einiger Xenonverbindungen	162

Tabellenverzeichnis

1	Auffüllschema der Orbitale	3
2	Elektronenaffinitäten E_{ea} einiger Elemente	5
3	Elektronegativitäten der Elemente	6
4	Eigenschaften der Alkalimetalle	11
5	Energieniveauschemata von Sauerstoff-Molekülorbitalen	17
6	Gruppeneigenschaften	36
7	Boreigenschaften	36
8	Härteskala nach MOHS (nach RAMDOHR und STRUTZ)	40
9	Eigenschaften der Kohlenstoffgruppenelemente	62
10	Bindungsenergien pro Atom von C und N im Vergleich	93
11	Eigenschaften der Stickstoffgruppenelemente	94
12	Binäre Stickstoff-Halogen-Verbindungen	112
13	Sauerstoffsäuren des Phosphors (Oxidationszahlen +1–+3)	116
14	Sauerstoffsäuren des Phosphors (Oxidationszahlen +4–+6)	117
15	Halogenverbindungen des Phosphors	121
16	Halogenverbindungen des Arsens	122
17	Eigenschaften der Chalcogene	124
18	Erkennungsmerkmale der Chalcogene	125
19	Kritische Daten einiger Gase	127
20	Zustandsformen des Schwefels	132
21	Bindungseigenschaften der O–O-Bindung für O_2^+ , O_2 , O_2^- ; O_2^{2-}	137
22	Strukturtypen von Schwefelverbindungen	138
23	Oxidationszahlen verschiedener Schwefeloxide	140
24	Schwefelgehalt fossiler Brennstoffe	140
25	Sauerstoffsäuren des Schwefels	142
26	Binäre Halogenverbindungen des Schwefels	145
27	Gruppeneigenschaften der Halogene	147
28	Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium	158
29	Gruppeneigenschaften der Edelgase	160

- **Literatur**

- E. Riedel, *Anorganische Chemie*,
W. de Gruyter, Berlin 1994
- J.A.Campbel *Allgemeine Chemie*,
Verlag Chemie, Weinheim 1985
- Christen,

- **Weiterführende Literatur**

- Hollemann-Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*,
de Gruyter 1995
- Cotton & Wilkinson, *Anorganische Chemie*,
4.Aufl. Verlag Chemie 1985

1 Aufbau des Periodensystems der Elemente

Der Aufbau des Periodensystem und die zugrunde liegenden Effekte sind im PC-Teil der Vorlesung ausführlich behandelt worden. Wir wollen an dieser Stelle nur einige Vertiefungen und Auffrischungen anbringen.

Die Orbitalabfolge im Wasserstoffatom (1 Proton, 1 Elektron) verändert sich bei Mehrteilchensystemen (alle anderen Elemente).

Das liegt im wesentlichen daran, dass die unterschiedlichen Elektronen (in s-, p-, d- und f-Orbitalen) unterschiedlich auf eine Veränderung der Kernladung reagieren.

1 AUFBAU DES PERIODENSYSTEMS DER ELEMENTE

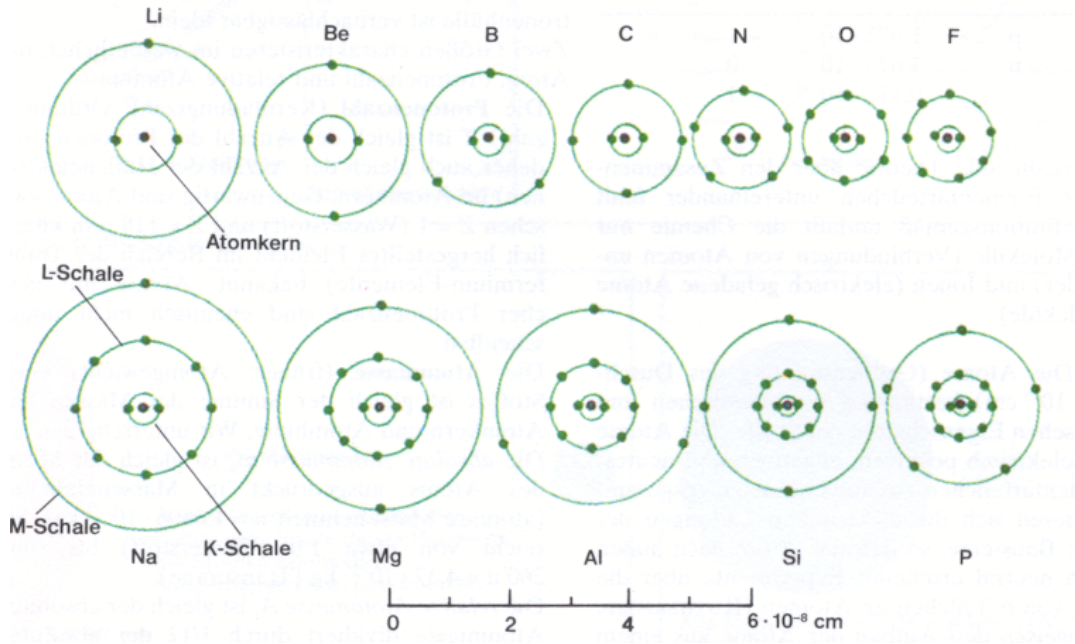


Abbildung 1: Änderung der Atomgrößen mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode

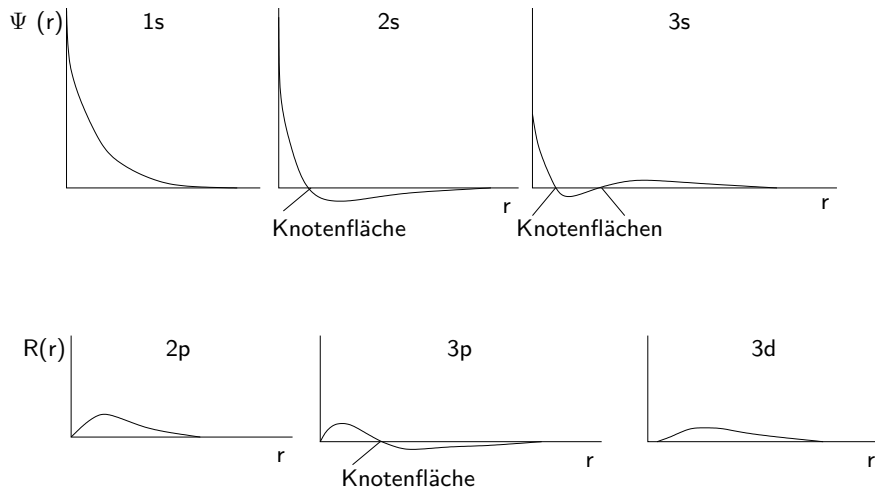


Abbildung 2: Radialverteilungsfunktionen für ein Ein-Elektronen-Atom

Tabelle 1: Ein Kästchen symbolisiert ein Orbital, ein Pfeil ein Elektron, die Pfeilrichtung die Spinrichtung des Elektrons. Zur Vereinfachung der Schreibweise werden für abgeschlossene Edelgaskonfigurationen wie $1s^2 2s^2 2p^6$ oder $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$ die Symbole [Ne] bzw. [Ar] verwendet. Unregelmässige Elektronen-Konfigurationen sind mit einem Stern markiert.

Z	Element	K 1s	L 2s 2p	M 3s 3p 3d	N 4s 4p	Symbol	Periode	
1	H	↑				$1s^1$	1	
2	He	↑↓				$1s^2$		
3	Li	↑↓	↑			[He] $2s^1$	2	
4	Be	↑↓	↑↓			[He] $2s^2$		
5	B	↑↓	↑↓	↑		[He] $2s^2 2p^1$		
6	C	↑↓	↑↓	↑ ↑		[He] $2s^2 2p^2$		
7	N	↑↓	↑↓	↑ ↑ ↑		[He] $2s^2 2p^3$		
8	O	↑↓	↑↓	↑ ↓ ↑ ↑		[He] $2s^2 2p^4$		
9	F	↑↓	↑↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑		[He] $2s^2 2p^5$		
10	Ne	↑↓	↑↓	↑↓ ↑↓ ↑↓		[He] $2s^2 2p^6$		
11	Na	Neonkonfiguration [Ne]			↑		[Ne] $3s^1$	3
12	Mg	Neonkonfiguration [Ne]			↑↓		[Ne] $3s^2$	
13	Al	Neonkonfiguration [Ne]			↑ ↓		[Ne] $3s^2 3p^1$	
14	Si	Neonkonfiguration [Ne]			↑ ↑ ↑		[Ne] $3s^2 3p^2$	
15	P	Neonkonfiguration [Ne]			↑ ↓ ↑ ↑		[Ne] $3s^2 3p^3$	
16	S	Neonkonfiguration [Ne]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑		[Ne] $3s^2 3p^4$	
17	Cl	Neonkonfiguration [Ne]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓		[Ne] $3s^2 3p^5$	
18	Ar	Neonkonfiguration [Ne]			↑↓ ↑↓ ↑↓		[Ne] $3s^2 3p^6$	
19	K	Argonkonfiguration [Ar]			↑		[Ar] $4s^1$	4
20	Ca	Argonkonfiguration [Ar]			↑↓		[Ar] $4s^2$	
21	Sc	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓		[Ar] $4s^2 3d^1$	
22	Ti	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↑		[Ar] $4s^2 3d^2$	
23	V	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↑ ↑		[Ar] $4s^2 3d^3$	
24	*Cr	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↑ ↑ ↑		[Ar] $4s^1 3d^5$	
25	Mn	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↑ ↑		[Ar] $4s^2 3d^5$	
26	Fe	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↑ ↑ ↓		[Ar] $4s^2 3d^6$	
27	Co	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↑		[Ar] $4s^2 3d^7$	
28	Ni	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑		[Ar] $4s^2 3d^8$	
29	*Cu	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓		[Ar] $4s^1 3d^{10}$	
30	Zn	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓		[Ar] $4s^2 3d^{10}$	
31	Ga	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^1$	
32	Ge	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↑	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^2$	
33	As	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^3$	
34	Se	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^4$	
35	Br	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^5$	
36	Kr	Argonkonfiguration [Ar]			↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	↑ ↓ ↑ ↓ ↑ ↓	[Ar] $4s^2 3d^{10} 4p^6$	

1 AUFBAU DES PERIODENSYSTEMS DER ELEMENTE

Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Abschirmung durch zwischen Kern und betrachtetem Orbital liegenden Elektronenschalen.

	Hauptgruppen		Nebengruppen										Hauptgruppen					
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
	Ia	IIa	IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIIIb			Ib	IIb	IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa	VIIIa
	s ¹	s ²	d ¹	d ²	d ³	d ⁴	d ⁵	d ⁶	d ⁷	d ⁸	d ⁹	d ¹⁰	p ¹	p ²	p ³	p ⁴	p ⁵	p ⁶
1 1s	H																	He
2 2s 2p	Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
3 3s 3p	Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
4 4s 3d 4p	K	Ca	Sc	Ti	V	*Cr	Mn	Fe	Co	Ni	*Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
5 5s 4d 5p	Rb	Sr	Y	Zr	*Nb	*Mo	*Tc	*Ru	*Rh	*Pd	*Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	*I	*Xe
6 6s 4f 5d 6p	Cs	Ba	*La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	*Pt	*Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	*At	*Rn
7 7s 5f 6d	Fr	Ra	*Ac	Unq	Unp	Unh	Uns	Uno	Une									

Lanthanoide (4f-Elemente)	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	*64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
Actinoide (5f-Elemente)	*90 Th	*91 Pa	*92 U	*93 Np	94 Pu	95 Am	*96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Abbildung 3: Periodensystem der Elemente. Bei jeder Periode ist angegeben, welche der Orbitale aufgefüllt werden. Bei jeder Gruppe ist die Bezeichnung für das jeweilige Elektron, das beim Aufbau der Elektronenschale hinzukommt, angegeben. Die Elektronenkonfiguration eines Elements kann sofort abgelesen werden. Elektronenkonfigurationen, die nicht mit der in Tabelle 1 angegebenen Reihenfolge der Besetzung von Unterschalen übereinstimmen, sind mit einem Stern markiert.

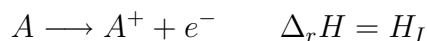
Die Ionisierungsenergien H_I geben die unvollständige Abschirmung der Kernladung wieder.

Die erste Ionisierungsenergie ist die Energie, die man aufwenden muss, um das am schwächsten gebundene Elektron von einem Atom in Vakuum ab-

Tabelle 2: Elektronenaffinitäten E_{ea} einiger Elemente

H -0.75							He > 0
Li -0.62	Be > 0	B -0.28	C -1.26	N +0.07	O -1.46 (+8.1)	F -3.40	Ne > 0
Na -0.55	Mg > 0	Al -0.44	Si -1.38	P -0.75	S -2.08 (+6.1)	Cl -3.62	Ar > 0
K -0.50	Ca > 0	Ga -0.3	Ge -1.2	As -0.81	Se -2.02	Br -3.36	Kr > 0
Rb -0.49	Sr > 0	In -0.3	Sn -1.2	Sb -1.07	Te -1.97	I -3.06	Xe > 0
Cs -0.47	Ba > 0	Tl -0.2	Pb -0.36	Bi -0.95			

zulösen.



$H_I > 0$ gilt für alle Elektronen an allen neutralen und positiv geladenen Elementen.

Die Elektronenaffinität H_{EA} ist diejenige Energie, die man aufwenden muss, um von einem einfach negativ geladenen Anion das am schwächsten gebundene Elektron abzulösen.



Kehrt man den Vorgang in Gl. 1 um, so betrachtet man die Aufnahmekapazität eines neutralen Atoms für ein ganzes Elektron.

Negative Zahlenwerte bedeuten, dass bei der Reaktion $Y + e^- \rightarrow Y^-$ Energie abgegeben wird. Es muss jedoch darauf hingewiesen werden, dass die Vorzeichengebung nicht einheitlich erfolgt. Einklammerte Zahlenwerte sind die Elektronenaffinitäten der Reaktion $Y^- + e^- \rightarrow Y^{2-}$. Zur Anlagerung eines zweiten Elektrons ist immer Energie erforderlich.

(Pauling-Werte – obere Reihe, Allred-Rochow-Werte – untere Reihe)

1 AUFBAU DES PERIODENSYSTEMS DER ELEMENTE

Hauptgruppen

H
2,1
2,2

Li 1,0 1,0	Be 1,5 1,5	B 2,0 2,0	C 2,5 2,5	N 3,0 3,1	O 3,5 3,5	F 4,0 4,1
Na 0,9 1,0	Mg 1,2 1,2	Al 1,5 1,5	Si 1,8 1,7	P 2,1 2,1	S 2,5 2,4	Cl 3,0 2,8
K 0,8 0,9	Ca 1,0 1,0	Ga 1,6 1,8	Ge 1,8 2,0	As 2,0 2,2	Se 2,4 2,5	Br 2,8 2,7
Rb 0,8 0,9	Sr 1,0 1,0	In 1,7 1,5	Sn 1,8 1,7	Sb 1,9 1,8	Te 2,1 2,0	I 2,5 2,2
Cs 0,7 0,9	Ba 0,9 1,0	Tl 1,8 1,4	Pb 1,9 1,6	Bi 1,9 1,7		

Nebengruppen

Sc 1,3 1,2	Ti 1,5 1,3	V 1,6 1,4	Cr 1,6 1,6	Mn 1,5 1,6	Fe 1,8 1,6	Co 1,9 1,7	Ni 1,9 1,7	Cu 1,9 1,7	Zn 1,6 1,7
Y 1,2 1,1	Zr 1,4 1,2	Nb 1,6 1,2	Mo 1,8 1,3	Tc 1,9 1,4	Ru 2,2 1,4	Rh 2,2 1,4	Pd 2,2 1,3	Ag 1,9 1,4	Cd 1,9 1,5
La 1,0 1,1	Hf 1,3 1,2	Ta 1,5 1,3	W 1,7 1,4	Re 1,9 1,5	Os 2,2 1,5	Ir 2,2 1,5	Pt 2,2 1,4	Au 2,4 1,4	Hg 1,9 1,4

Lanthanoide

Ce 1,1	Pr 1,1	Nd 1,1	Pm 1,1	Sm 1,1	Eu 1,0	Gd 1,1	Tb 1,1	Dy 1,1	Ho 1,1	Er 1,1	Tm 1,1	Yb 1,1	Lu 1,1
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

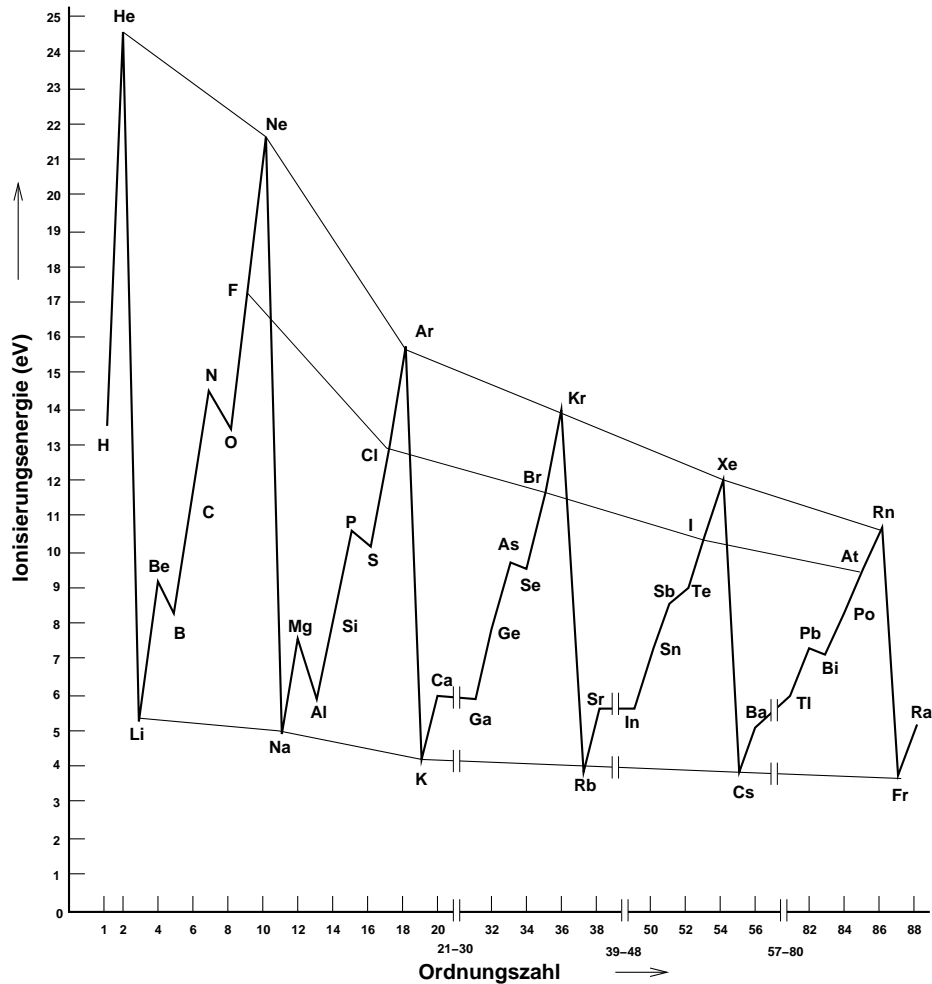


Abbildung 4: Ionisierungsenergie der Hauptgruppenelemente. Die Ionisierungsenergie spiegelt direkt den Aufbau der Elektronenhülle in Schalen und Unterschalen wider. Die Stabilität voll besetzter (s^2 , s^2p^6) und halbbesetzter (s^2p^3) Unterschalen ist an den Ionisierungsenergien abzulesen. Bei Alkalimetallen mit der Konfiguration s^1 , bei denen mit dem Aufbau einer neuen Schale begonnen wird, treten Minima auf.

H_I und H_{EA} sind also unterschiedliche Grössen.

Beide sind im Konzept der Elektronegativitäten enthalten. Obwohl die Elektronegativität ξ keine observable Grösse ist, ist sie für chemische Vorstellungen von besonderer Bedeutung.

Mit Hilfe der Elektronegativität kann z.B. unterschieden werden zwischen Metallen, Halbmetallen und Nichtmetallen und weiter unter Berücksichtigung der Differenz $\Delta\xi$ der an einer Bindung beteiligten Atome zwischen metallischer, kovalenter und ionischer Bindung.

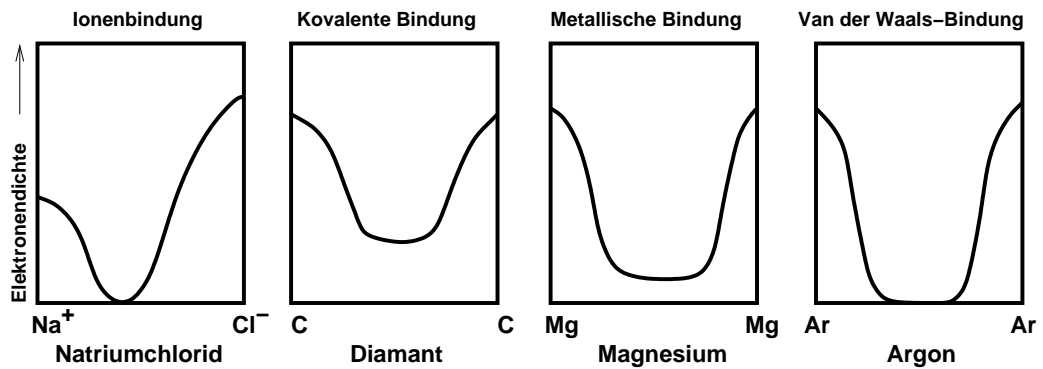


Abbildung 5: Schematischer Verlauf der Elektronendichte zwischen benachbarten Gitterbausteinen in Kristallgittern mit unterschiedlichen Bindungsarten

2 Hauptgruppenmetalle

Bei den Hauptgruppenmetallen findet man eine dominante Oxidationszahl.

Andere OZ können zwar auftreten, sind aber eher selten.

2.1 Alkalimetalle

Die Alkalimetalle entsprechen am ehesten dem Bild, dass man im allgemeinen den Metallen zuweist:

- stark reduzierend nach $M \longrightarrow M^+ + e^-$ (vgl. E° und H_I^1)
- gute Leiter
- weich, duktil
- Siedepunkt sehr viel höher als Schmelzpunkt ($T_S \gg T_F$)
- bilden mit H_2O Hydroxide



Reaktion von Alkalimetallen in Wasser und Ethanol

Ausserdem gilt für die Alkalimetalle, dass sie leichter flüchtig sind, und Atomradius sowie Reaktivitäten gegenüber Halogenen, O_2 und Wasser mit steigender Kernladung zunehmen, Siedepunkte, Schmelzpunkte in dieser Reihe aber abnehmen.

2.2 Nachweis

Die Alkalimetalle können z.T. mit Hilfe ihrer charakteristischen Flammenfärbungen nachgewiesen werden:

Li	rot
Na	gelb
K	blass violett
Cs	blau-violett



Flammenfärbungen der Alkalimetalle

Na und K können gefällt werden als Magnesiumuranylacetat $NaMg(UO_2)_3(CH_3COO)_9(H_2O)_9$ bzw. als

Nitrocobaltat $KNa_2[Co(NO_2)_6]$ (↓, gelb) und als Hexachloroplatinat $K_2[PtCl_6]$. K, Rb und Cs werden mit Kalignost aus Lösung als $M[BPh_4]$ gefällt. Kalium kann ausserdem mit [2,2,2]-crypt volumetrisch bestimmt werden.



Kristallwachstum Anorganischer Salze

Die Auftrennung der Alkalimetalle wird mittels Ionenaustausch durchgeführt. $LiCl$ löst sich in nennenswerten Mengen in Ethanol und in Tetrahydrofuran, die Chloride der schwereren Alkalimetalle nicht.

2.2.1 Vorkommen und Darstellung

Lithium tritt in Silikaten und Phosphaten auf (0.003% der Erdkruste, $1.4 \cdot 10^{-5}M$ im Meer):

Spodumen	$LiAl[Si_2O_6]$
Petalith	$Li[AlSi_4O_{10}]$
Amblygonit	$(Li, Al)AlPO_4(F, OH)$

Von Natrium findet man grosse Lagerstätten (2.2% der Erdkruste, 0.5M im Meer):

Steinsalz ¹	$NaCl$
Thenardit	Na_2SO_4
Soda	$Na_2CO_3(H_2O)_{10}$

Kalium tritt sogar noch häufiger auf (2.6% der Erdkruste, 0.01M im Meer):

Sylvin	KCl
Kainit	$(KCl)(MgCl_2)(H_2O)_6$
Kalifeldspat	$K[AlSi_3O_8]$

Tabelle 4: Eigenschaften der Alkalimetalle

	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Caesium
	Li	Na	K	Rb	Cs
Ordnungszahl Z	3	11	19	37	55
Elektronenkonfiguration	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹
Ionisierungsenergie in eV	5,4	5,1	4,3	4,2	3,9
Elektronegativität	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9
Ionenradius r(Me ⁺) für KZ6 in pm	76	102	138	152	167
Hydratationsenthalpie von Me ⁺ in kJ/mol	-519	-406	-322	-293	-264
Reaktivität		→	nimmt zu		
Reduktionsvermögen		→	nimmt zu		
Flammenfärbungen	karminrot	gelb	violett	violett	blau
Kristallstruktur		kubisch-raumzentriert			
Schmelzpunkt in °C	181	98	64	39	28
Siedepunkt in °C	1347	881	754	688	705
Sublimationsenthalpie in kJ/mol	155	109	90	86	79
Dichte bei 20°C in g/cm ³	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Dissoziationsenergie von Me ₂ -Molekülen in kJ/mol	111	75	51	49	45
Standardpotenzial in V	-3,04	-2,71	-2,92	-2,92	-2,92

Rubidium und Cäsium sind Begleiter der anderen Alkalimetalle (<0.1% der Erdkruste, $1 \cdot 10^{-6} \text{M}$ bzw. $8 \cdot 10^{-10} \text{M}$ im Meer).

Das Trinkwasser aus dem Bodensee enthält $1 \cdot 10^{-4} \text{M Na}^+$ und $1.2 \cdot 10^{-5} \text{M K}^+$. In roten Blutkörperchen findet man mehr Kalium als Natrium ($1.1 \cdot 10^{-2} \text{M Na}^+$, $9.2 \cdot 10^{-2} \text{M K}^+$).

Die Alkalimetalle können aufgrund ihres Standardreduktionspotenzials nicht durch einfache Reduktion mit anderen Metallen oder durch Elektrolyse in wässrigem Medium dargestellt werden.

In der Regel werden die geschmolzenen Salze elektrolysiert:

- Das ältere Castnerverfahren geht von NaOH aus.
- Heute wird fast ausschließlich das **Dowsverfahren** angewandt, bei dem NaCl (mit ca. 60% CaCl_2 Zusatz zur Schmelzpunktniedrigung) eingesetzt werden kann.

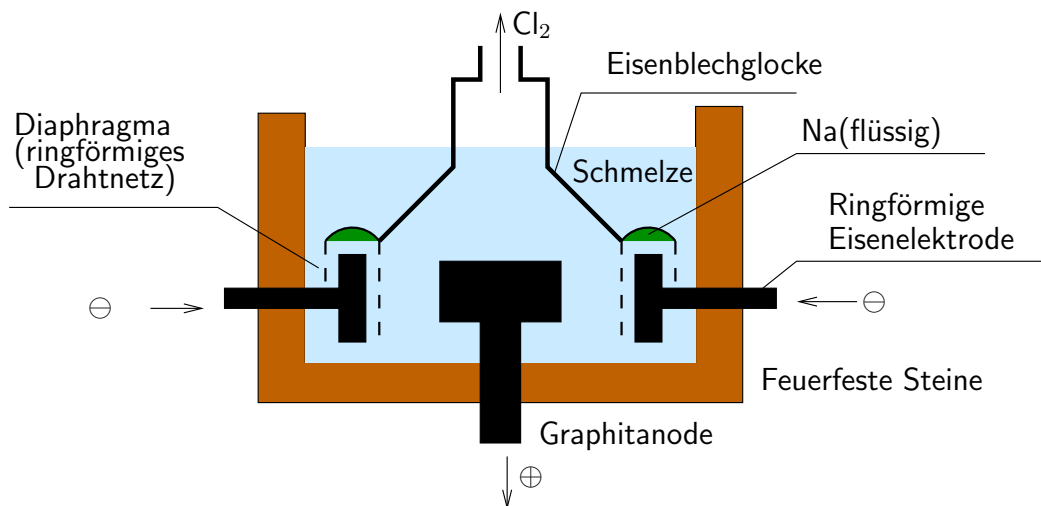
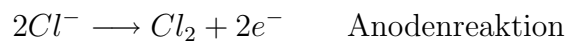
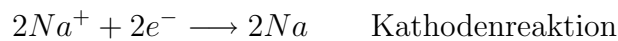


Abbildung 6: Downs-Zelle für die Schmelzelektrolyse von NaCl . Die Schmelztemperatur wird durch CaCl_2 auf 600°C herabgesetzt. Pro kg Natrium werden 11 kWh benötigt.

Für die Herstellung von Li wird eine $LiCl/KCl$ -Schmelze eingesetzt.

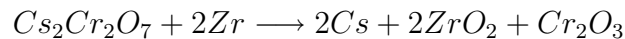


Eutektische Schmelze $LiCl / KCl$

Kalium kann durch Reduktion von KCl mit Na dargestellt werden



und Rb und Cs durch Reduktion der Dichromate mit Zirkon



Mineralienbilder:

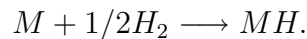
- Steinsalz^a (Halit, Steinsalz)

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Halit.htm>

2.3 Chemisches Verhalten

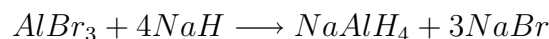
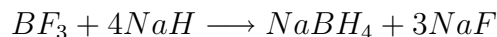
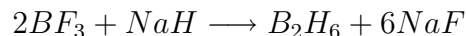
2.3.1 Hydride

Alle Alkalimetalle bilden mit Wasserstoff stabile **Hydride**



Am grössten ist die Bildungsenthalpie von LiH .

NaH ist ein gutes Reduktionsmittel ebenso wie die Doppelhydride $NaBH_4$ und $LiAlH_4$:



Die Hydride kristallisieren durchweg in der Steinsalzstruktur ($NaCl$):

Obwohl $\Delta\chi$ nur eine Ionizität von etwa 30% vorhersagt, sind diese Hydride salzartig, schmelzen unzersetzt und leiten in der Schmelze den elektrischen Strom gut.

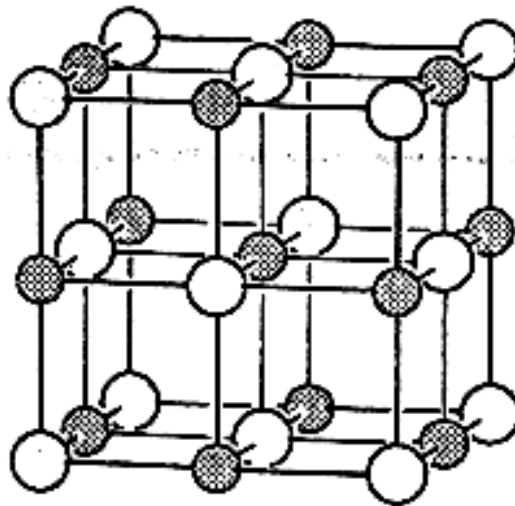


Abbildung 7: Steinsalzstruktur

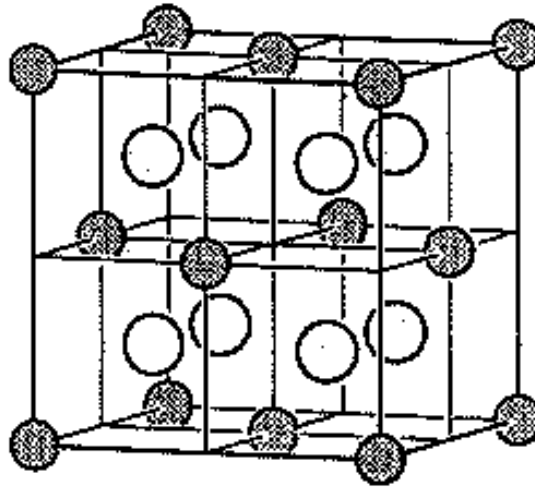


Abbildung 8: Fluorit-Typ

2.3.2 Sauerstoffverbindungen

Bei den Sauerstoffverbindungen unterscheidet man

- **Oxide** – M_2O ,^{+1 -2}
die mit anti-Fluoritstruktur ($CaCl_2$) auftreten:

Die Oxide sind relativ stabil und zersetzen sich erst oberhalb von 500°C .

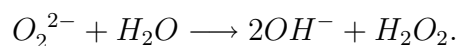
Li_2O und Na_2O sind weiss, K_2O gelblich, Rb_2O gelb und Cs_2O orange.

- **Peroxide** – M_2O_2 ^{+1 -1}

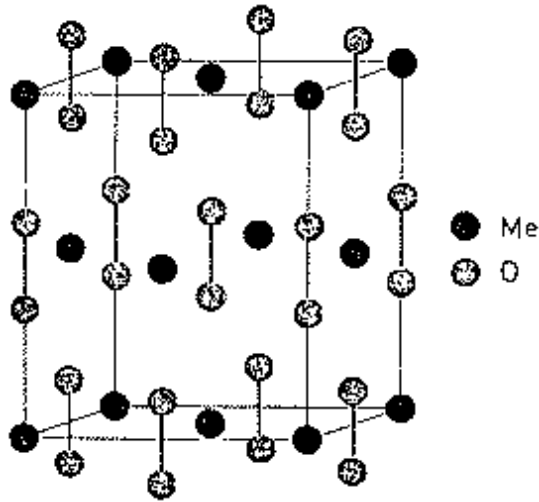
Na_2O_2 entsteht beim Verbrennen von Natrium in Sauerstoff



und ist bis 500°C thermisch stabil. Das kräftige Oxidationsmittel wird zum Bleichen eingesetzt. Seine wässrigen Lösungen sind alkalisch



Mit oxidierbaren Stoffen kann es unter Explosion reagieren!
Die Peroxide bilden mit Säuren oder H_2O Wasserstoffperoxid H_2O_2 und mit CO_2 Sauerstoff O_2 .

Abbildung 9: Struktur von MeO_2 ($\text{Me} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$)

- **Hyperoxide** – $M^{\overset{+1}{-1/2}}O_2$



Thermodynamisch stabile Hyperoxide bilden nur K (orange), Rb (dunkelbraun) und Cs (orange). Sie kristallisieren mit der CaC_2 -Struktur

- **Ozonide** – $M^{\overset{+1}{-1/3}}O_3$ Sie enthalten das paramagnetische Anion O_3^- .

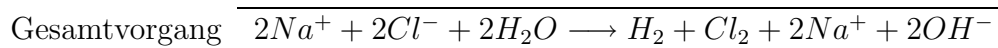
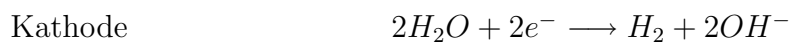
- **Suboxide** – $Cs^{\overset{+2/7}{-2}}O, Cs^{\overset{+1/2}{-2}}O, Cs^{\overset{+6/11}{-2}}O_3$
Die Suboxide sind metallische Leiter. Cs_{11}O_3 hat eine geringere Ionisierungsenergie als Cs!

Tabelle 5: Energieniveauschema der Molekülorbitale von Peroxid O_2^{2-} , Hyperoxid O_2^- , Triplett-Sauerstoff 3O_2 und Disauerstoff $(1+)O_2^+$.

	O_2^{2-}	O_2^-	3O_2	O_2^+
σ_p^*	\square	\square	\square	\square
π^*	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	\uparrow \uparrow	\uparrow \square
π	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
σ_p	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s^*	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
σ_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
r_{OO}	1,49	1,33	1,21	1,12Å

2.3.3 Hydroxide

Die **Hydroxide** der Alkalimetalle bilden sehr starke Basen. Sie können z.B. durch die Chloralkalielektrolyse dargestellt werden:



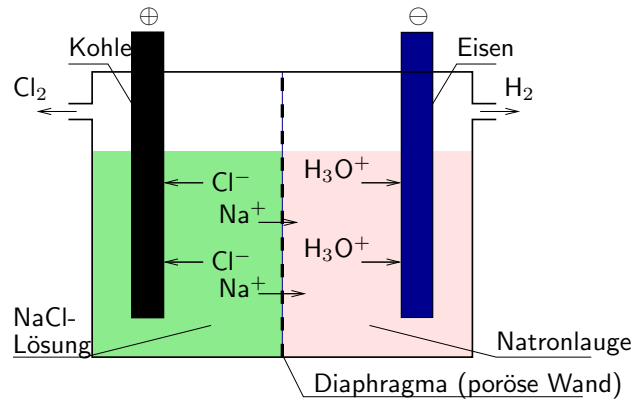
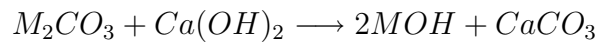


Abbildung 10: Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmverfahren

oder durch Reaktion von Carbonaten mit Calciumhydroxid



2.3.4 Halogenide

Die **Halogenide** sind durchweg stabile Verbindungen, die mit der Steinsalz oder der Caesiumchloridstruktur (grosse polarisierbare Ionen) kristallisieren.

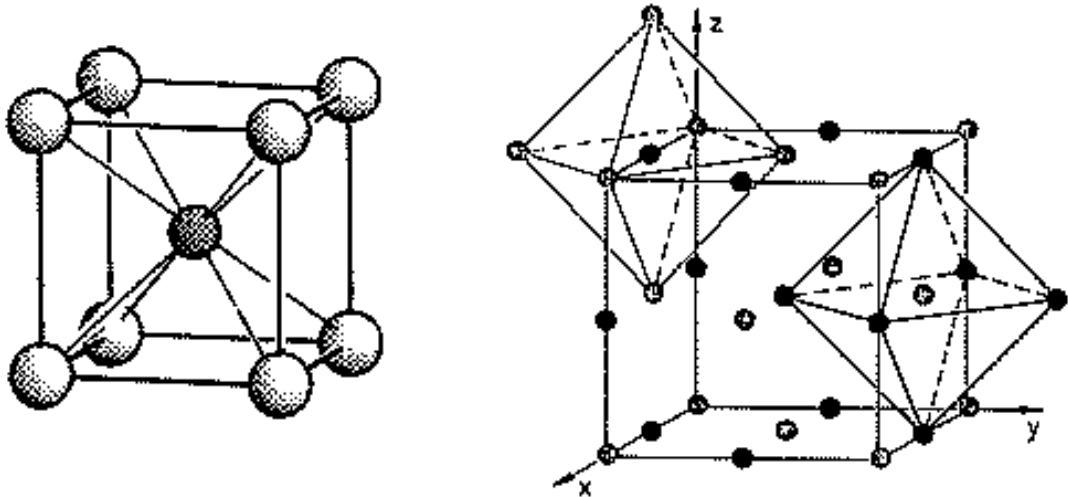
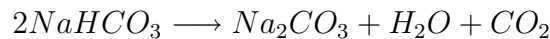


Abbildung 11: links: CsCl-Gitter, kubisch, innenzentriert, KZ 8
rechts: NaCl-Gitter, kubisch, flächenzentriert, KZ 6

2.3.5 Salze von Oxosäuren

Von den **Carbonaten** sind Soda und Pottasche besonders wichtig. Letzteres wird nach dem Solvay-Prozess hergestellt:



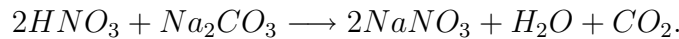
Das schwerlösliche Natriumhydrogencarbonat fällt aus und wird thermisch zersetzt.

Glaubersalz, erhält man durch Umsetzung von NaCl mit Kieserit



“Schmelzen” von Glaubersalz in seinem Kristallwasser

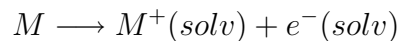
Natriumnitrat tritt natürlich in Chile (Atacamawüste) auf oder wird aus Soda gewonnen nach



KNO_3 kann ebenso dargestellt werden. Letzteres wird in der Pyrotechnik verwandt (Schwarzpulver), weil es im Gegensatz zu $NaNO_3$ nicht hygroskopisch ist.

2.3.6 Lösungen der Alkalimetalle

Alkalimetalle können in NH_3 , in Aminen und in Polyaromaten (Naphthalin, Anthracen, Tetraphenylethylen, Benzophenon) gelöst werden. Mit NH_3 entstehen zunächst blaue Lösungen, die elektrisch leitend sind. Sie enthalten solvatisierte Ionen und Elektronen ← **Elektride**:



Auflösung von Natrium in flüssigem Ammoniak

Bei höheren Konzentrationen von Alkalimetall (M) schwimmt eine goldglänzende Phase geringerer Dichte auf die blaue Phase auf. Erstere zeigt metallische

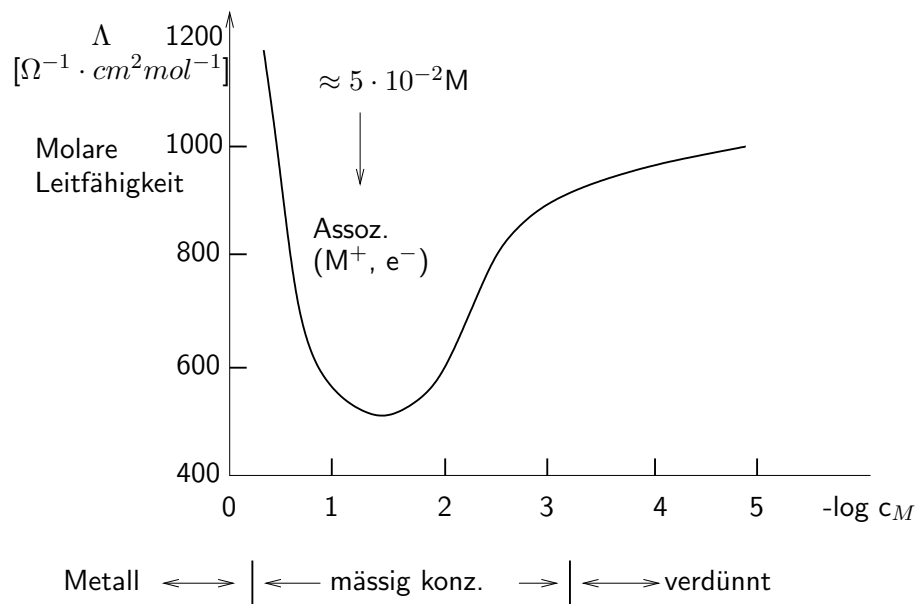


Abbildung 12: Molare Leitfähigkeit von Alkalimetalllösungen

Leitfähigkeit.

Lösungen von Alkalimetallen sind wichtig für chemische Synthesen, bei denen starke Reduktionsmittel benötigt werden. Auch manche Feststoffe wie z.B. Graphit nehmen leicht und reversibel Alkalimetalle auf. Solche **intercalierten** Graphite zeigen von den reinen Metallen abweichende Metall-aktivitäten.

2.4 Anwendungen

Die Metalle werden rein oder in gelöster Form in der chemischen Synthese als Reduktions- und als Trochnungsmittel verwandt.

$NaCl$, Na_2CO_3 , $NaHCO_3$, Na_2SO_4 und Na_4SiO_4 werden als Speise- und Konservierungszusätze benutzt.

$NaOH$ ist für die Seifenfabrikation und in der Farbstoffindustrie essentiell sowie zum Aufschluss von Bauxit (Al-Herstellung)

Na_2CO_3 für die Glasindustrie.

Na_2SO_4 wird in der Glas-, Farbstoff-, Textil- und Papierindustrie benötigt.

$NaOCl$ dient zum Bleichen (Javelle-Wasser).

$NaNO_3$ ist ein wichtiges Düngemittel

ebenso wie KCl .

KOH wird als Trocken- und Absorptionsmittel und zur Herstellung weicher Seifen benötigt.

$KClO_3$ wird als Oxidationsmittel und als Antiseptikum eingesetzt.

Lithium ist ein wichtiger härtender, leichter Legierungsbestandteil.

$KMnO_4$ findet in Batterien und als Desinfektionsmittel Anwendung.

Natriumdampflampen sind in der Beleuchtungstechnik weit verbreitet.

LiF und CsI sind IR-durchlässig und werden für Spektrometerprismen eingesetzt.

3 Erdalkalimetalle

Die Erdalkalimetalle sind wie die Alkalimetalle typische Metalle; sie sind

- stark reduzierend nach $M \longrightarrow M^{2+} + 2e^-$ (vgl. E°)
- gute elektrische Leiter
- mit Einschränkungen duktil (Be).
- Die Siedepunkte sind sehr viel höher als die Schmelzpunkte ($T_S \gg T_F$)
- bilden mit H_2O Hydroxide

In N_2 -Atmosphäre bilden die Erdalkalimetalle Nitride M_3N_2 (bei den Alkalimetallen ist nur Li_3N stabil). Die Erdalkalimetalle Ca, Sr und Ba verbrennen an Luft zu Oxiden. Be und Mg sind durch stabile zusammenhängende Oxid-schichten geschützt und so an Luft beständig (**Passivierung**).

Mit zunehmender Kernladungszahl Z nehmen zu

- Atom- und Ionenradien,
- basischer Charakter und Löslichkeit der Hydroxide in H_2O ,
- Beständigkeit von Carbonaten und Nitraten.

Es nehmen ab:

- Elektronegativitäten;
- Löslichkeit von Sulfaten und Carbonaten.

Beryllium und Berylliumverbindungen sind sehr giftig und erzeugen Krebs. Sie schmecken süß.

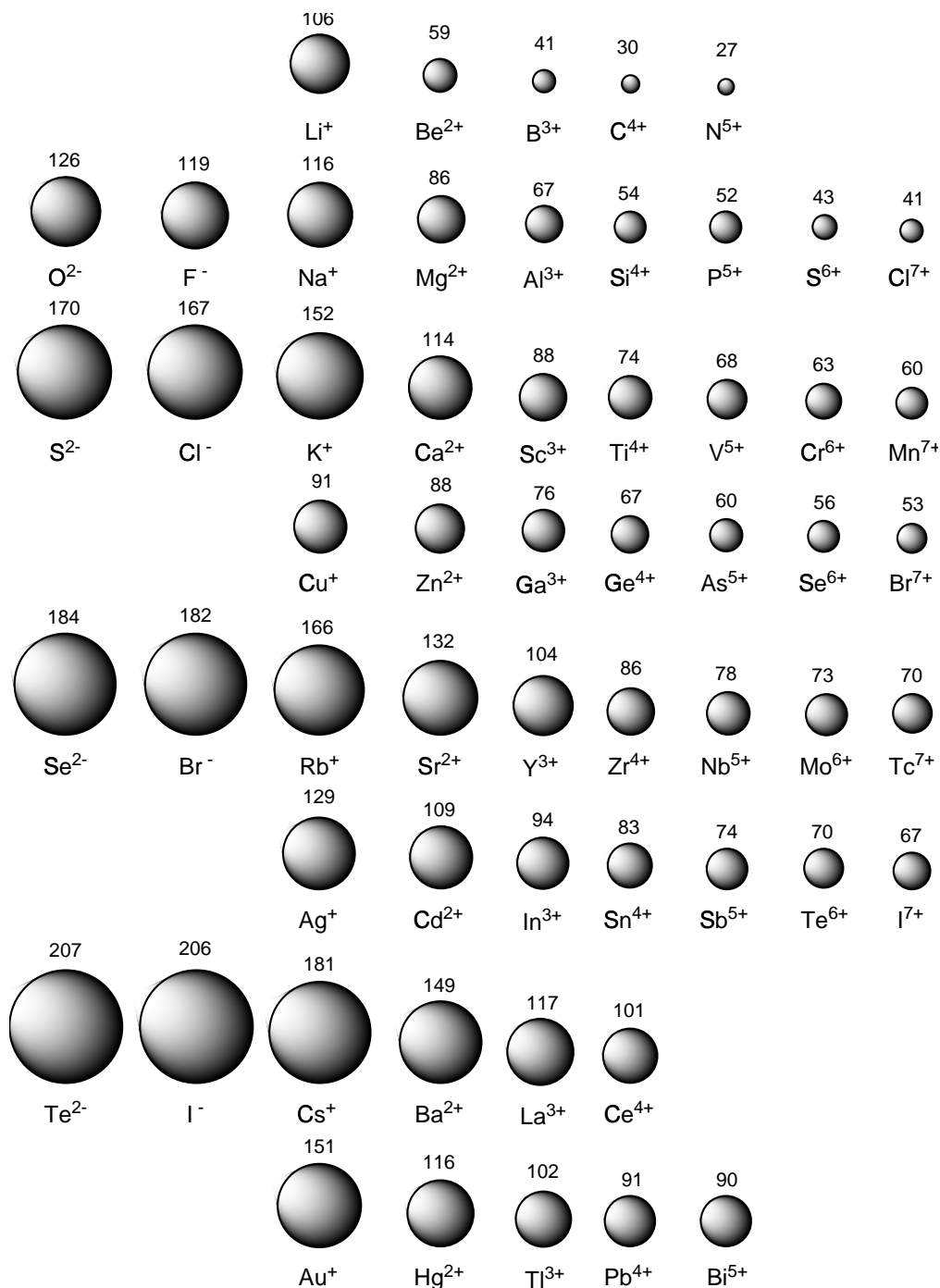


Abbildung 13: Effektive Kristallionenradien der Elemente (Koordinationszahl 6) nach R. D. SHANNON. Die Radien sind in Pikometer (pm) angegeben.

3.1 Nachweis

Auch einige Erdalkalimetalle zeigen typische Flammenfärbungen:

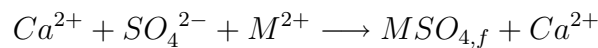
Ca	ziegelrot
Sr	carminrot
Ba	grün



Flammenfärbung der Erdalkalimetalle

Mit Na_2CO_3 oder $(NH_4)_2CO_3$ werden die Carbonate MCO_3 ausgefällt (M = Mg, Ca, Sr, Ba). Mit SO_4^{2-} -Ionen fällt man die Sulfate MSO_4 (M=Ca, Sr, Ba) mit den Löslichkeiten

$BaSO_4 < SrSO_4 < CaSO_4$. Mit Gipswasserlösung können $SrSO_4$ und $BaSO_4$ gefällt werden:



Sulfatfällung mit Gipswasser

Bei Anwesenheit von Oxalatanionen fallen die entsprechenden Oxalate MC_2O_4 aus, von denen CaC_2O_4 am schwersten löslich ist. Vorgehen z.B.

1. Fällung der Sulfate (Ca-, Sr-, Ba-Salze fallen aus)
2. Fällung der Oxalate (nur noch Ca-Oxalat fällt).

Mg bildet mit 1,2,5,8-Tetrahydroxyanthrachinon (Chinalizarin) einen kornblumenblauen Farblack (andere Alkali- und Erdalkalimetallionen stören nicht, Be stört).



Fällung von Erdalkalimetallsalzen

3.2 Vorkommen und Darstellung

Auch die Erdalkalimetalle findet man in der Natur nicht in elementarem Zustand.

Beryllium ist selten (10^{-10} M im Meer):

und tritt meist in Form von Beryll $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$ auf, der farblos ist. Durch

“Verunreinigung” mit Chrom entsteht Smaragd (grün)² und mit Eisen Aquamarin (blau) ; beides sind Edelsteine.

Magnesium und Calcium gehören zu den zehn häufigsten Elementen in der Erdkruste (Generelle Häufigkeit: $O > Si > Al > Fe > Ca > Na, K > Mg$).

Magnesium ($5.4 \cdot 10^{-2}$ M im Meer $\hat{=}$ $0.1325 \cdot 10^{-2}$ M im Blut)

kommt in Carbonaten, Silikaten und Sulfaten häufig vor, oft vergesellschaftet mit anderen Metallen:

Dolomit	$MgCa(CO_3)_2$
Olivin	$(Mg, Fe)_2[SiO_4]$
Carnallit	$(KCl)(MgCl_2)(H_2O)_6$
Kieserit	$(MgSO_4)(H_2O)$

Das Oxid Spinell $MgAl_2O_4$ hat den Namen für einen sehr häufig auftretenden Kristallstrukturtyp geliefert. Mineralwässer, die $MgSO_4$ enthalten schmecken bitter ($(MgSO_4)(H_2O)_7$, Bittersalz).

Calcium (10^{-1} M im Meer, $0.1 \cdot 10^{-2}$ M im Blut)

tritt besonders häufig in Form von gesteinsbildenden Mineralien in Carbonaten, Silikaten, Sulfaten, Phosphaten und Fluoriden auf:

Kalkstein, Marmor, Kreide	$CaCO_3$
Anorthit (Feldspat)	$Ca[Al_2Si_2O_8]$
Gips ³	$(CaSO_4)(H_2O)_2$
Apatit	$Ca_5(PO_4)_3(OH, F, Cl)$
Flussspat	CaF_2

Den natürlichen Häufigkeiten von Mg und Ca entgehen biologische Systeme durch Komplexbildung und damit verbundene Änderungen der Löslichkeit. Das weitaus grösste Reservoir von Kohlenstoff auf der Erde ist $CaCO_3$ in seinen verschiedenen Erscheinungsformen.

Erdkruste $CaCO_3$ HCO_3^- totes org. Mat. CO_2 Biomasse

M $5 \cdot 10^{21}$ $3 \cdot 10^{18}$ $6 \cdot 10^{16}$ $5 \cdot 10^{16}$ $4 \cdot 10^{16}$

Strontium und Barium findet man als *Carbonate* und als *Sulfate*:

Strontianit	$SrCO_3$
Witherit	$BaCO_3$
Cölestin	$SrSO_4$
Schwerspat (Baryt)	$BaSO_4$

²<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Smaragd.htm>

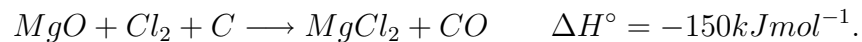
Die gängigsten Darstellungsverfahren für die Elemente sind

1. **die Schmelzelektrolyse**

(Be aus basischem Berylliumfluorid $(BeO)(BeF_2)_5$ aus einem Gemenge von $BeCl_2$ und $NaCl$; Mg aus $MgCl_2$)

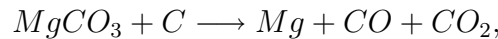


$MgCl_2$ muss wasserfrei hergestellt werden, nach



Das MgO kann durch Brennen von Magnesit $MgCO_3$ dargestellt werden.

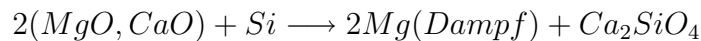
Die Gesamtreaktion lautet also bzw.



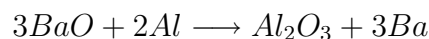
wobei die zusätzliche Energie für das Brennen berücksichtigt werden muss.

2. **die chemische Reduktion.**

Durch Reduktion mit Kohle kann elementares Mg nicht erzeugt werden, aber mit Silicium, wenn man geschickt vorgeht:



Calcium und Barium können aluminothermisch dargestellt werden



3.3 Chemisches Verhalten

Noch sehr viel deutlicher als bei den Alkalimetallen ist der Unterschied im chemischen Verhalten zwischen leichtestem Element und den schwereren Homologen. Beryllium zeigt eine ganz eigene Chemie, die eine gewisse Beziehung zu der des Aluminiums hat (**Schrägbeziehung**) aber in einigen Fällen auch zu der des Siliciums (Be und Al sind amphoter). Be neigt stärker zur Bildung kovalenter Bindungen wegen seines kleinen Radius, seiner relativ hohen Ladung pro Volumeneinheit und seiner relativ grossen Elektronegativität. Die Neigung zur Ausbildung von sp -Hybridorbitalen ist ausgeprägt und damit zu gerichteten Bindungen. Für viele isoelektronische Verbindungen von Be und Si findet man die gleiche Struktur (Isotypie):

Si-Verb.	Be-Verb.	n	Strukturtyp
SiO_2	BeF_2	16e	Cristobalit
$Mg[SiO_3]$	$Li[BeF_3]$	24e	Enstatit
$Ca[SiO_3]$	$Na[BeF_3]$	24e	Wollastonit
$Mg_2[SiO_4]$	$Na_2[BeF_4]$	32e	Forsterit
$Zr[SiO_4]$	$Ca[BeF_4]$	32e	Zirkon

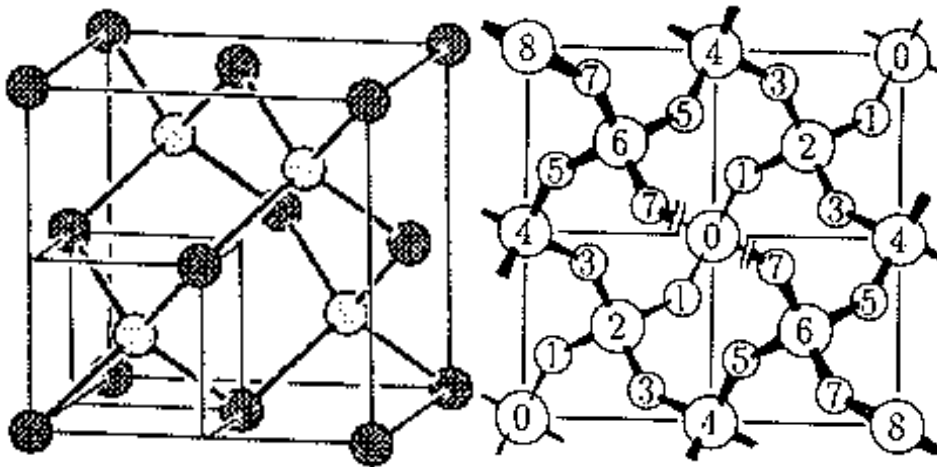


Abbildung 14: Momentaufnahme der Elementarzelle von β -Cristobalit. Die Zahlen geben die Höhe der Atome als Vielfache von $\frac{1}{8}$ in Blickrichtung an. Unterhalb von 240°C sind die SiO_4 -Tetraeder in etwas anderer Art gegenseitig verdreht (α -Cristobalit)

Wichtig dabei ist, dass neben der Zahl der Valenzelektronen auch die Zahl der Atome und der unterscheidbaren Atomsorten übereinstimmt. Die Charakteristika der Atome auf gleichen Strukturpositionen in den Verbindungsparen sollten ähnlich sein (aber vgl. anti-Typen). Be hat bevorzugt die Koordinationszahl $CN=4$, Mg bereits $CN=6$ und die schwereren Homologen $CN \geq 6$.

Für die Stabilität der salzartigen Verbindungen (Ionenverb.) gilt:

- Grosse Anionen bevorzugen grosse Kationen (ganz generell)
- Die Löslichkeit der Carbonate, Sulfate, Nitrate, Chloride und Chromate nehmen mit steigendem Z ab (grosse Anionen).

- Die Löslichkeit der Fluoride nimmt mit Z zu (Ausnahme BeF_2). Die Stabilität der Oxide nimmt mit Z ab (\leftarrow kleine Anionen).
- z/r ist besonders gross bei Be aber auch noch bei Mg und begünstigt die Bildung kovalenter Bindungen.

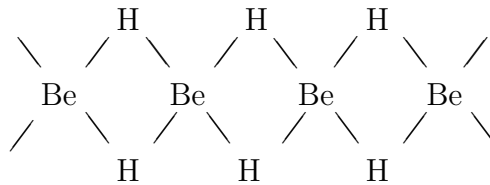
Mineralienbilder:

- Aquamarin^a
- Calcit
- Coelestin
- Baryt
- Gips (Sandrose)

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Aquama2.htm>

3.3.1 Hydride

BeH_2 ist ebenso wie AlH_3 eine kovalente polymere Verbindung, die eine typische Kettenstruktur bildet:



Man sollte eigentlich besser $(BeH_2)_n$ schreiben. Es kann nicht aus den Elementen aber durch Hydrierung von Be-Organyle dargestellt werden:



Die chemische Bindung ist eine Dreizentren–Zwei-Elektronen–Bindung (3Z–2e–Bindung):

Verbindungen mit solchen Bindungen haben zwar formal genau die richtige Elektronenzahl für diesen Bindungstyp, neigen aber zur Aufnahme weiterer Elektronen (bei gleichzeitiger Änderung der Struktur). Man bezeichnet

sie deshalb auch als **Elektronenmangelverbindungen** und die 3Z-2e-Bindung als **Elektronenmangelbindung**.

Mg- und Ca-Hydrid können direkt aus den Elementen dargestellt werden:



CaH_2 dient zur Erzeugung von H_2 sowie als Trocken- und Reduktionsmittel. Beide Hydride sind typische Ionenverbindungen.

3.3.2 Halogenide

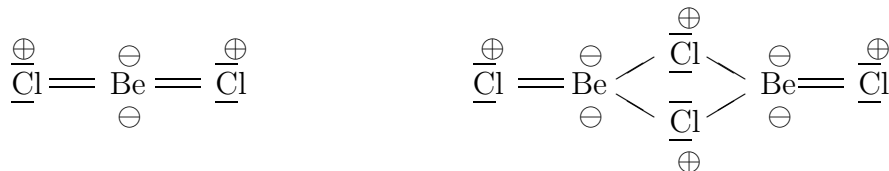
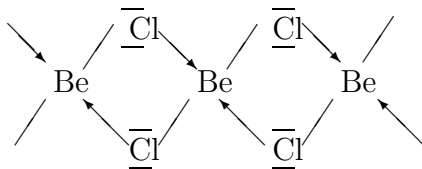
Alle Halogenide der Zusammensetzung MX_2 (M=Be-Ba; X=F-I) sind bekannt. BeF_2 ist lösl. in Wasser und bildet mit Fluoriden Fluoroberyllate



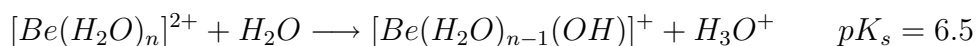
(Hiermit deutet sich eine Tendenz zur Komplexbildung an).

Im Gegensatz zu BeF_2 sind die Fluoride der anderen Erdalkalimetalle zunehmend schwerer in Wasser löslich.

Berylliumchlorid ist polymer mit einer Struktur, die der des Hydrids entspricht:



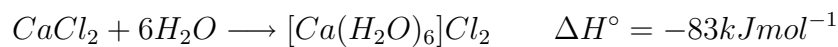
Wässrige Lösungen von $BeCl_2$ reagieren sauer:



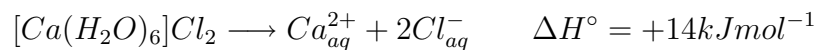
$CaCl_2$ kristallisiert mit einer eigenen Struktur, die sich vom Rutiltyp ableitet. Es fällt als Abfallprodukt bei der Sodaherstellung an.



Aus Wasser kristallisiert das Hexahydrat $[Ca(H_2O)_6]Cl_2$, das bereit bei 29°C schmilzt. In der wasserfreien Form ist es stark **hygroskopisch** und wird deshalb als Trockenmittel verwendet.



aber



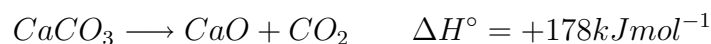
Beim Lösen des Hexahydrates in Wasser wird also Wärme verbraucht! Es wird zur Herstellung von Kältemischungen mit Eis benutzt (**Entropieeffekt**).

3.3.3 Oxide

Die Oxide reagieren sehr unterschiedlich mit Wasser.

	BeO	MgO	CaO	SrO	BaO
Schmelzpunkt °C	2530	2642	2587		
Rk. mit H ₂ O	–	–	wenig	wenig	rel. gut
Charakter	amphoter	schw. bas.	bas.	bas.	bas.

Wie in der Tabelle angegeben reagieren nur die Hydroxide der schwereren Alkalimetalle basisch. Ätzkalk (gebrannter Kalk, CaO) wird pro Jahr mit etwa 10⁸t hergestellt und ist die billigste industrielle Base.



Bei 908°C hat der Gleichgewichtsdruck p_{CO_2} Atmosphärendruck gerade überschritten. Die entsprechenden Zersetzungstemperaturen nehmen mit Z zu:

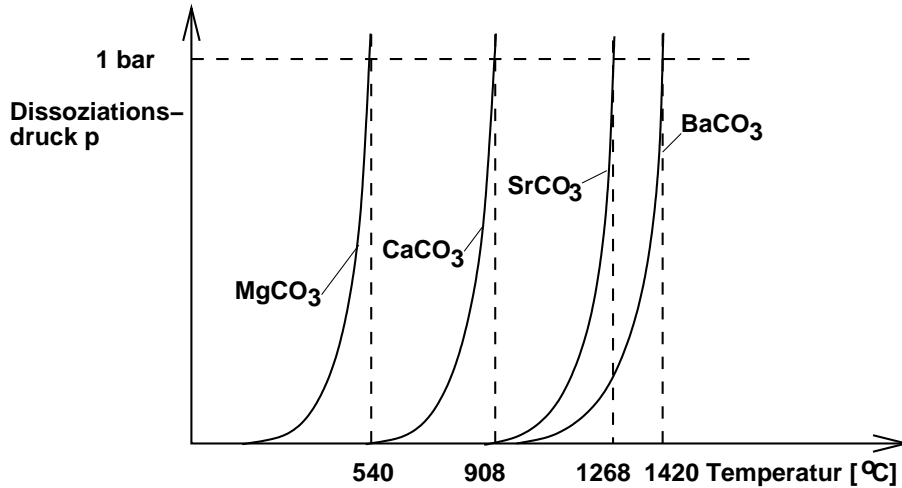
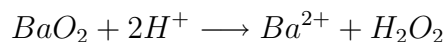


Abbildung 15: Dissoziationsdrücke P_{CO_2} der Erdalkalimetallcarbonate.

Da die Basizität der Hydroxide mit zunehmender Ordnungszahl stärker wird, nimmt auch die Temperatur, bei der der Dissoziationsdruck 1 bar erreicht, vom $MgCO_3$ zum $BaCO_3$ zu.

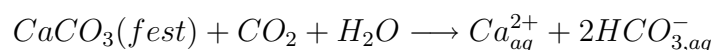
Bei starkem Erhitzen mit der Knallgasflamme strahlt CaO ein helles, weisses Licht aus (Drummondsches Kalklicht).

Barium bildet bei Oxidation an Luft bei etwa $500^\circ C$ auch das Peroxid BaO_2 , das zu Wasserstoffperoxid umgesetzt werden kann.



3.3.4 Salze von Oxosäuren

Die **Carbonate** treten als natürliche Mineralien auf und sind sehr wichtige Ausgangsprodukte, die in Mengen von einigen Mio. t bis Mrd t ($CaCO_3$) pro Jahr abgebaut und verarbeitet werden. Calciumhydrogencarbonat ist für die Wasserhärte verantwortlich



$CaCO_3$ (Calcit)⁴ zeigt das Phänomen der **Doppelbrechung** (s. a. Abb. 16).

⁴<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Calcit1.htm>



Wasserhärte und Enthärtung

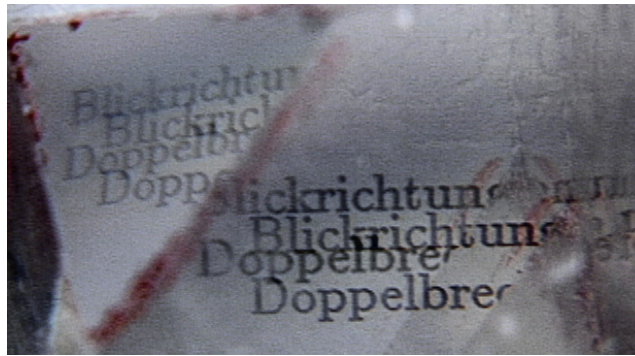
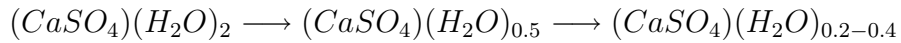


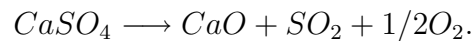
Abbildung 16: Das Phänomen der Doppelbrechung

Die **Sulfate** MSO_4 ($M=Mg-Ba$) können mit verschiedenen Wassergehalten auftreten. Das wichtigste ist Gips, $(CaSO_4)(H_2O)_2$, der über mehrere Stufen entwässert werden kann.



Gips \longrightarrow gebrannter Gips \longrightarrow Stuckgips \longrightarrow Anhydrid

Oberhalb von 1200°C zersetzt sich Anhydrid



Gips wird in der Baustoffindustrie verwandt.



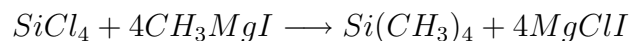
Hydrogensulfat-Sulfat-Gleichgewicht

3.3.5 Grignardverbindungen

Verbindungen der Art $RMgX$ ($X=\text{Halogen}$, $R=\text{organ. Rest}$)



gehören zu den sogenannten **metallorganischen Verbindungen**. Sie werden als Alkylierungs- und Arylierungsmittel eingesetzt.

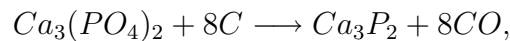


3.3.6 Carbide und Nitride

Calciumcarbid, CaC_2 , dient (mit abnehmender Bedeutung) zur Acetylenherstellung. Es wird unter grossem Energieaufwand elektrochemisch dargestellt

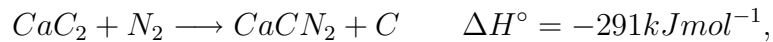


Aus Phosphatverunreinigungen wird daneben Calciumphosphid gebildet

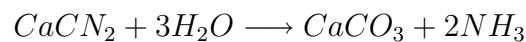


das mit Wasser das Phosphan PH_3 ergibt (sehr giftig). Letzteres ist für den unangenehmen Geruch verantwortlich.

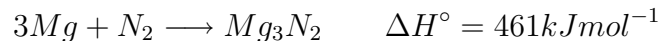
Durch Reaktion mit Stickstoff erhält man den Kalkstickstoffdünger



der mit Wasser und Bakterien langsam zu Ammoniak reagiert



Alle Erdalkalimetalle bilden in N_2 -Atmosphäre leicht und vollständig Nitride



Für Metalle wie Li, Be-Ba, Al, Ti, V, Cr u.a. ist also N_2 **kein** Inertgas.


3.4 Anwendungen

- Be-Metall ist ein wichtiger Legierungsbestandteil. Kupfer mit 6-7% Be ist hart wie Stahl bei einer gleichbleibend guten thermischen und elektrischen Leitfähigkeit.
- Magnesium und seine Legierungen sind wichtige Leichtmetalle, die u.a. im Flugzeugbau Verwendung finden.
- Mg ist ein gutes Reduktionsmittel.



Reaktion von brennendem Magnesium mit Kohlendioxid

- Ba wird als **Getter** zum Abfangen von Spuren von O_2 eingesetzt.
- Bei 1700-2000°C gesintertes MgO ist ein wichtiges feuerfestes keramisches Material.
- Magnesiaement, $(MgCl_2)(Mg(OH)_2)_3(H_2O)_8$, wird zu künstlichem Elfenbein verarbeitet.
- Bittersalz ist Abführmittel und Düngierzusatz.
- MgF_2 und CaF_2 dienen zur Vergütung optischer Linsen.

- CaO wird als Luftmörtel (Carbonatbildung),
 - bei der Stahlproduktion (bas. Zuschlag),
 - der Glasfabrikation,
 - der Sodasynthese
 - und zur Herstellung von CaC_2 benutzt,
- $(CaSO_4)(H_2O)_x$ als Gipsmörtel,
- Zemente (Ca–Silikate, –aluminate und –ferrate) als Wassermörtel.
- Sr– und Ba–Nitrate finden in der Pyrotechnik Verwendung als Rot- bzw. Grünfeuer.
 Bengalische Feuer

- $BaSO_4$ ist ein sehr beständiges Weisspigment (Permanentweiss, Malerfarbe),
 - dient als Kontrastmittel und
 - als Füllstoff (Papierindustrie).

4 Elemente der Borgruppe

Die Elemente der Borgruppe sind bis auf das Bor selbst scheinbar ausgeprägte Metalle; ihre chemischen Verbindungen zeigen jedoch eine komplizierte Strukturchemie, die ganz typische Eigenschaften von kovalenten Verbindungen aufweisen.

Bor ist spröde, Al duktil, Ga hart, In weich und Tl weich und zäh.

Ausserdem hat Bor nur einen matten Glanz, die anderen einen typisch metallischen Glanz.

Auffällig ist, dass

- sich Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten nicht regelmässig in der Gruppe ändern;
- Aluminium am wenigsten edel ist;
- die stabilsten Oxidationsstufen +3 (B, Al, Ga, In) und +1 (Tl) sind;
- der saure Charakter der Hydroxide mit Z abnimmt ($B(OH)_3 = H_3BO_3$ – sauer, $Al(OH)_3$ und $Ga(OH)_3$ – amphoter, $In(OH)_3$ und $Tl(OH)_3$ – basisch; $TlOH$ – starke Base;
- die chemischen Bindungen über sp^2 , p –Orbitalkombinationen (Bor) und sp^3 –Kombinationen gebildet werden; bei Tl tritt verstärkt reiner p –Bindungscharakter auf.

Tabelle 6: Gruppeneigenschaften

	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
	B	Al	Ga	In	Tl
Ordnungszahl Z	5	13	31	49	81
Elektronenkonfiguration	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2 5p^1$	[Kr] $4f^{14}$ $5d^{10} 6s^2 6p^1$
1. Ionisierungsenergie in eV	8,3	6,0	6,0	5,8	6,1
2. Ionisierungsenergie in eV	25,1	18,8	20,5	18,9	20,4
3. Ionisierungsenergie in eV	37,9	28,4	30,7	28,0	29,8
Elektronegativität	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
Metallcharakter	Halbmetall	————— Metalle —————			
Standardpotentiale in V					
Me/Me ³⁺	-0,87*	-1,68	-0,53	-0,34	+0,72
Me/Me ⁺	—	—	—	—	-0,34
Me ⁺ /Me ³⁺	—	—	—	—	+1,25
Beständigkeit der Me(I)- Verbindungen		→	nimmt zu		
Basischer Charakter der Oxide und Hydroxide		→	nimmt zu		
Salzcharakter der Chloride		→	nimmt zu		


* B/B(OH)₃


Tabelle 7: Boreigenschaften

	B	Al	Ga	In	Tl
Modifikationen	Modifikationen mit kovalenten Bindungen	Metallische Modifikationen			
		kdp	—	kdp _{verzerrt}	hdp
Dichte in g/cm ³	2,46*	2,70	5,91	7,31	11,85
Schmelzpunkt in °C	2180**	660	30	156	302
Siedepunkt in °C	3660	2467	2400	2080	1457
Sublimationsenthalpie in kJ/mol	570**	327	277	243	182

* α -rhomboedrisches Bor** β -rhomboedrisches Bor

	Li	Be	B	C	N	O	F	
	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	
Zunahme des metallischen Charakters ↓	K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	
	Rb	Sr	In	Sn	Sb	Te	I	
	Cs	Ba	Tl	Pb	Bi	Po	At	
			←	Zunahme des metallischen Charakters				

 Metalle

 Halbmetalle


 Nichtmetall

Abbildung 17: Schrägbeziehung zwischen Bor und Silicium

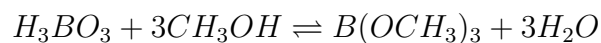
Eine deutliche **Schrägbeziehung** findet man zwischen Bor und Silicium (vergl. Abb. 17). (Elektronegativität= 2.0, 1.7; Halbmetalle / Halbleiter; Oxide bilden Gläser). Auch zur Chemie der d^1 -Metalle Sc, Y und La gibt es Beziehungen. Der Unterschied zwischen B und Al ist nicht so gross, wie in vielen Lehrbüchern angegeben wird (vgl. chemisches Verhalten).

Thalliumverbindungen sind sehr giftig!

4.1 Nachweis

Von den Elementen der Gruppe 13 (E13) zeigen Bor und Tl-Verbindungen eine typische grüne Flammenfärbung.

Für den Bornachweis stellt man den Trimethylester der Borsäure her:



Der Ester ist flüchtig und brennbar (Vorsicht!).



Flammenfärbung des Borsäuremethylesters

Weisses $Al(OH)_3$ wird von den meisten Alkalien (MOH , $M = Li - Cs, Ca - Ba$; M_2CO_3 , $M = Li - Cs$, NH_4^+ ; $(NH_4)_2S$ (Al_2S_3 hydrolysiert in wässriger

Lösung)) aus Lösung gefällt. Aus Al^{3+} -Lösung wird mit Alizarin S in alkalischem Medium ein hochroter Farblack gefällt (Cr, Fe, Ti und Zr stören). Mit Morin (Pflanzenfarbstoff) erhält man eine intensiv grün fluoreszierende Verbindung, die im Gegensatz zu der der Be -Verbindung im Essigsäuren bestehen bleibt.

Durch Glühen von Al-Verbindungen mit $Co(NO_3)_2$ erhält man **Thenardsblau**, $CoAl_2O_4$.



Nachweis von Aluminium

4.2 Vorkommen und Darstellung

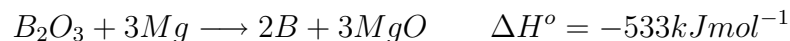
Es gibt keine elementaren (gediegenen) Vorkommen der E13 in der Natur. Bor ist selten (0.0018 % in der Erdkruste) und tritt meist in Form von Oxiden auf:

Kernit	$(Na_2B_4O_7)(H_2O)_4$
Borax	$(Na_2B_4O_7)(H_2O)_{10}$
Borocalcit	$(CaB_4O_7)(H_2O)_4$

Bor kann aus den Halogeniden durch Reduktion mit Wasserstoff



oder aus Boroxid durch Reduktion mit Magnesium dargestellt werden



Obwohl Bor eher zu den seltenen Elementen gehört, ist es ein wichtiger Gerüstbaustein von Pflanzen (Zellmembranen, Pollenschläuche).

Bor tritt in einer grossen Zahl verschiedener Modifikationen auf, von denen allein sechs B_{12} -Ikosaeder enthalten.

Am stabilsten ist die sogenannte β -rhomboedrische Form, deren Struktur eine Anordnung aus 13 B_{12} -Einheiten besteht, die wiederum ikosaedrisch angeordnet sind und dabei automatisch ein fullerenartiges Arrangement bilden.

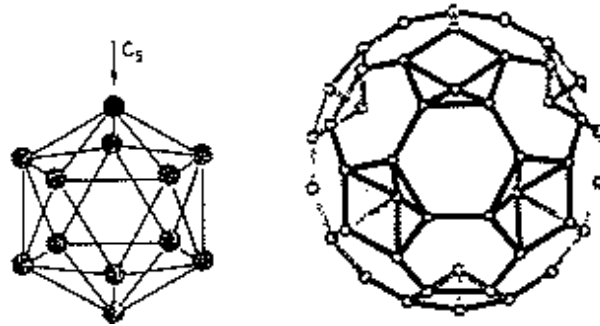


Abbildung 18: B_{12} -Ikosaeder (Zwanzigflächner).

Alle Atome sind äquivalent. Jedes Atom liegt auf einer fünfzähligen Achse (C_5) und hat 5 Nachbarn.

Die 12 B-Atome bilden 13 bindende Molekülorbitale. Der B_{12} -Ikosaeder erhält seine maximale Stabilität durch Besetzung dieser Mos mit 26 Valenzelektronen. Von den 36 Valenzelektronen der 12 B-Atome stehen noch 10 für Bindungen nach aussen zur Verfügung.

Bor ist in der (unter Normalbedingungen) stabilen Modifikation hart und elektrisch halbleitend. Nach Kohlenstoff (Diamantform) ist es das zweithärteste Element (Mohs-Härte-Skala 9.3).

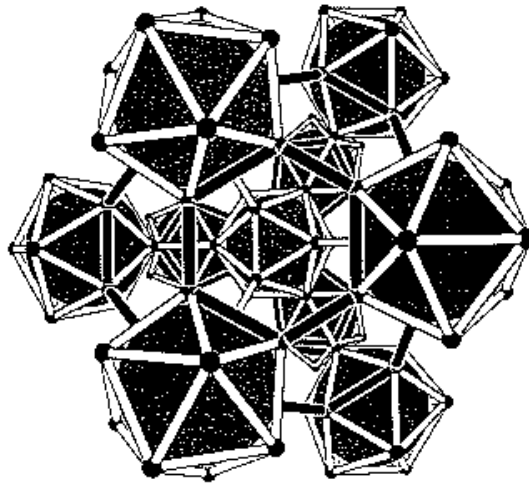


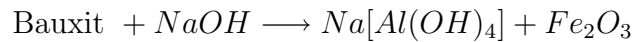
Abbildung 19: Koordination der B_{12} -Ikosaeder

Aluminium ist mit 7.3% das dritthäufigste Element in der Erdkruste. Es tritt in Form von Feldspäten $M[AlSi_3O_4]$ und Bauxit (überwiegend $AlO(OH)$, Weltförderung 1986 : $9 \cdot 10^7$ t, 36% in Australien) auf. Aus letzterem wird

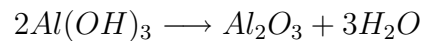
Tabelle 8: Härteskala nach MOHS (nach RAMDOHR und STRUTZ)

Mineral	Ritzhärte	Schleifhärte	Mittelwerte aus 8 verschiedenen Methoden	Geometrische Reihe
Talk	1	0,03	1,08	1,56
Gips	2	1,04	2,36	3,12
Calcit ⁵	3	3,75	6,99	6,25
Fluorit ⁶	4	4,2	12,1	12,5
Apatit	5	5,4	25,7	25,0
Feldspat	6	30,8	49,5	50,0
Quarz ⁷	7	100	100	100
Topas ⁸	8	146	143	200
Korund	9	833	342	400
Diamant ⁹	10	117000	-	800

elementares Al nach dem **Bayerverfahren** dargestellt. Zunächst muss Eisen abgetrennt werden



$\text{Al}(\text{OH})_3$ kristallisiert aus und wird gebrannt



Da der gebildete Korund erst bei 2050°C schmilzt, gibt man Kryolith, $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (90%) und erhält so eine Schmelze, die bei 950-980°C elektrolysiert werden kann.

Für 1t Al (99.8–99.9% Reinheit) benötigt man $1.4 \cdot 10^4$ kWh.

Aluminium und seine Legierungen stellen nach den Eisenverbindungen die wichtigsten Gebrauchsmetalle (Weltproduktion 1989 : $1.8 \cdot 10^7$ t). Aluminium kristallisiert in für E13 untypischer Weise mit einer kubisch-flächenzentrierten Struktur.

Durch “Verunreinigung” von Korund mit Chrom entsteht **Rubin (rot)**¹⁰ und mit Eisen und Titan **Saphir (grün)**; beides sind Edelsteinarten.

¹⁰<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Rubin.htm>

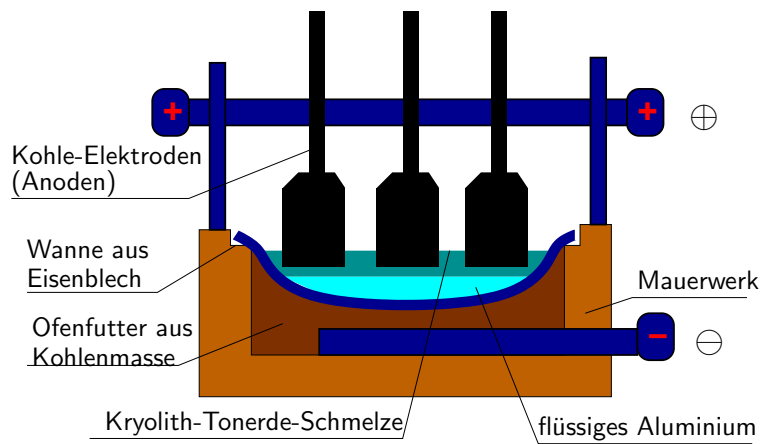


Abbildung 20: Aluminiumherstellung durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid Al_2O_3

Gallium, Indium und Thallium treten in der Natur nur in geringen Mengen auf. Die ersteren zwei zusammen mit Zinkblende, ZnS und Tl mit Pyrit, FeS_2 . Sie können durch Elektrolyse ihrer Salzlösungen hergestellt werden, weil eine passivierende Oxidschicht entsteht ($E^\circ(\text{Ga}) = -0.529\text{V}$).

Gallium kristallisiert in einer Struktur mit Ga-Ga-Paaren, die an halbe Ikosaeder geknüpft sind (Abb. 12).

Die Struktur von Indium ist eine verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung (KP), die von Tl eine hexagonal dichteste KP (Abb. 22).

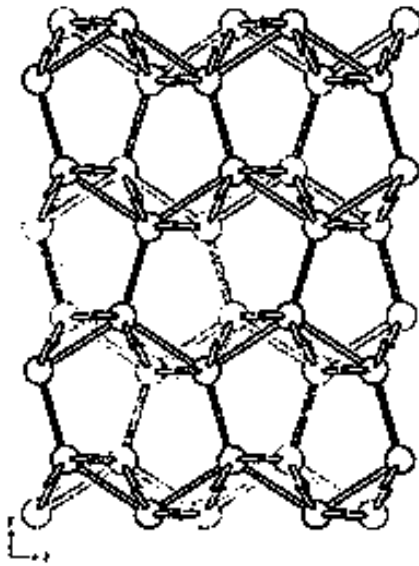


Abbildung 21: Die α -Galliumstruktur entlang der x-Achse oder auf die Kanten der Schichten gesehen. Die starken Bindungen zwischen den Schichten sind als dreifache Verbindungen gezeichnet.

La, Pr, Nd, Pm ... ABAC ...
 Sm ... ABACACBCB ...

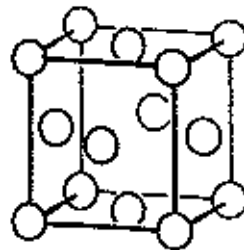
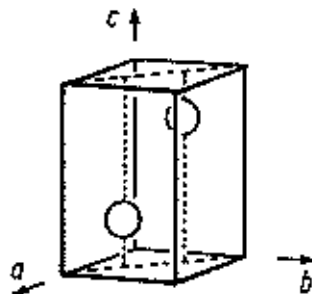
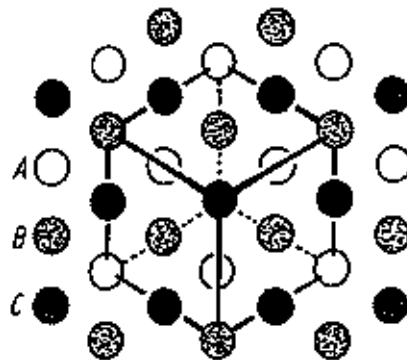
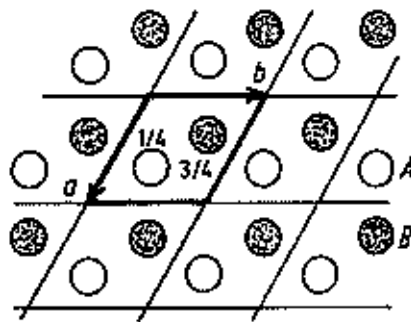


Abbildung 22: Hexagonale- und kubisch dichteste Kugelpackung.

Mineralienbilder:

- Smaragd^a
- Lapislazuli
- Turmalin
- Rubin

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Smaragd.htm>

4.3 Chemisches Verhalten von Bor

Elementares Bor ist reaktionsträge und reagiert meist erst bei höheren Temperaturen. Auch starke nichtoxidierende Säuren greifen es nicht an. Mit Li-Metall reagiert es ab ca. 250°C mit Cl_2 , Br_2 , O_2 , S und N_2 oberhalb von 400°C. Bei hohen Temperaturen kann Bor H_2O , CO_2 und SiO_2 zu H_2 , C und Si reduzieren. Obwohl die Differenz der Elektronegativitäten zwischen B und den Nichtmetallen recht gross ist, gibt es keine Salze mit B^{3+} -Kationen. Die polarisierende Wirkung von B^{3+} ist so gross, dass immer Verbindungen mit starkem kovalentem Bindungsanteil entstehen.

Bor neigt zur Koordinationszahl drei und damit zur sp^2 -Hybridisierung. Dadurch sind gute Voraussetzungen für π -Bindungen gegeben:

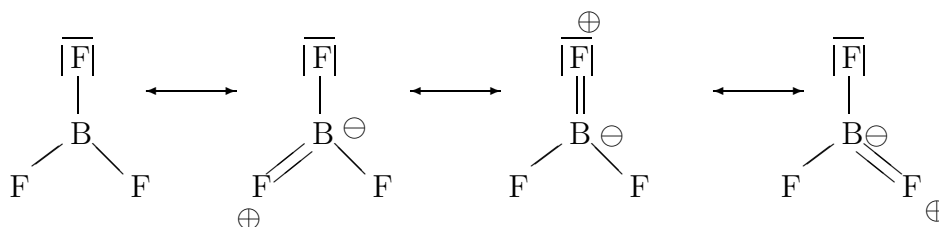
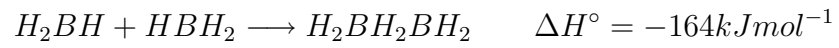


Abbildung 23: Ausbildung von π -Bindungen am Beispiel von BF_3 . Das Boratom bildet mit nichtbindenden Elektronen der F-Atome π -Bindungen. Durch die delokalisierte π -Bindung verkürzt sich die Bindungslänge auf 130 pm (B-F 145 pm, B=F 125 pm), die Lewis-Acidität verringert sich.

Durch Ausbildung der Doppelbindung(en) erreicht Bor auch eine Oktett-elektronenkonfiguration.

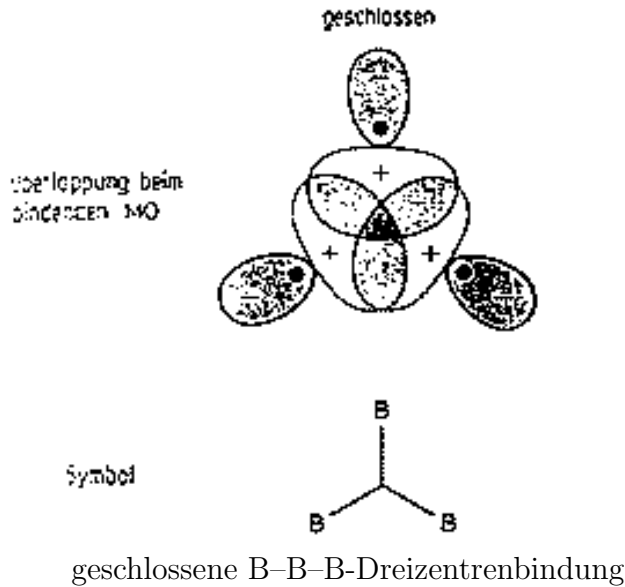
Durch Dimerisierung bzw. Polymerisierung kann mit solchen Monomeren ein neuer Bindungstyp aufgebaut werden, die **Dreizentrenbindung**.



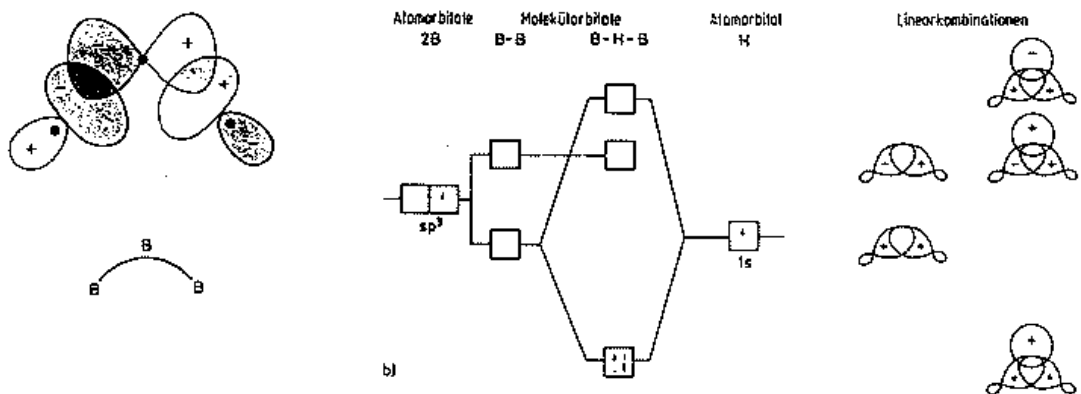
In den Elementstrukturen, aber auch in Borverbindungen sind häufig **Dreizentrenbindungen** anzutreffen.

Man unterscheidet:

Geschlossene Dreizentrenbindungen




Offene Dreizentrenbindungen

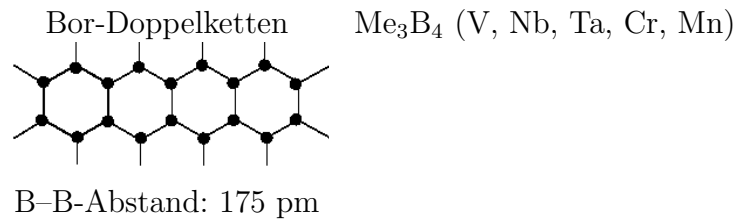


Letztere ist typisch für die reichhaltige Familie der Borpolyeder in **Boronen** und **Boriden**. Üblicherweise klassifiziert man die Boride nach ihren B-Netzwerktypen, weil davon unterschiedliche, interessante Sorten auftreten. Neben isolierten $X^{\delta-}$ - und $X_2^{\delta-}$ ($X=B, C$), die auch in Carbiden häufig sind, findet man u.a.:

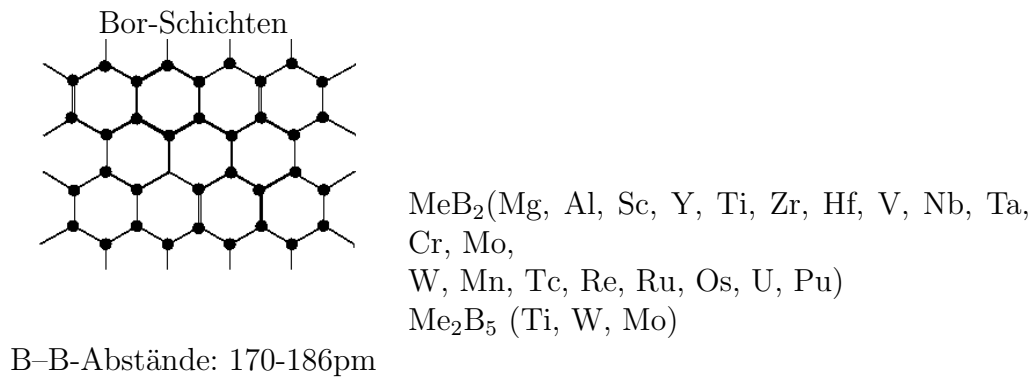
B-Ketten

Isolierte B-Atome	Mn_4B ; M_2B (Tc, Re, Co, Ni, Pd); Pd_5B_2 ;
Die B–B-Abstände liegen zwischen 210 und 330 pm	Me_7B_3 (Tc, Re, Ru, Rh); Me_2B (Ta, Mo, W, Mn, Co, Ni)
Isolierte B_2 -Paare	Cr_5B_3 ; Me_3B_2 (V, Nb, Ta)
B–B-Abstände: 179-180 pm	
Bor-Zickzackketten	Me_3B_4 (Ti, V, Nb, Ta, Cr, Mn, Ni)
	MaB (Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Co, Ni)
B–B-Abstände: 175-185 pm	

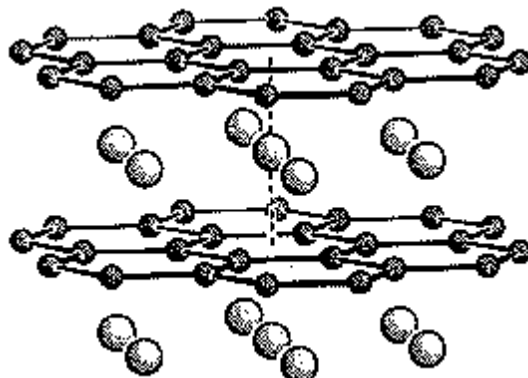
B-Sechsringbänder



graphitartige Schichten

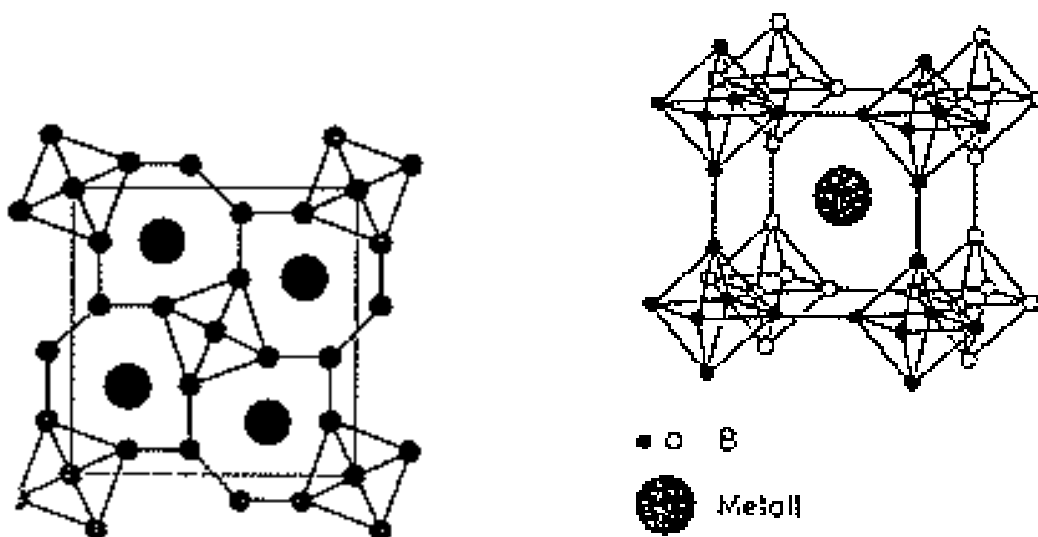


zweidimensional vernetzte Schichten



dreidimensional vernetzte Oktaedergerüste

Boride mit grossen Borgehalten bilden Strukturen mit einem dreidimensionalen Netzwerk aus Boratomen.

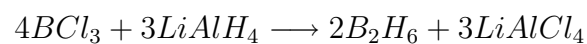


links: MeB_4 (Ho, Er, Tm, Lu, Ca, Y, Mo, W, Th)
rechts: MeB_6 (Ca, Sr, Ba, Eu(II), Yb(II), La, Lanthanoide, Th)

4.3.1 Wasserstoffverbindungen

Auch bei den borreichen Boranen treten noch viele B-B-Bindungen auf, und es werden B-Polyeder gebildet:

Diboran kann durch Hydrierung von Borhalogeniden gebildet werden



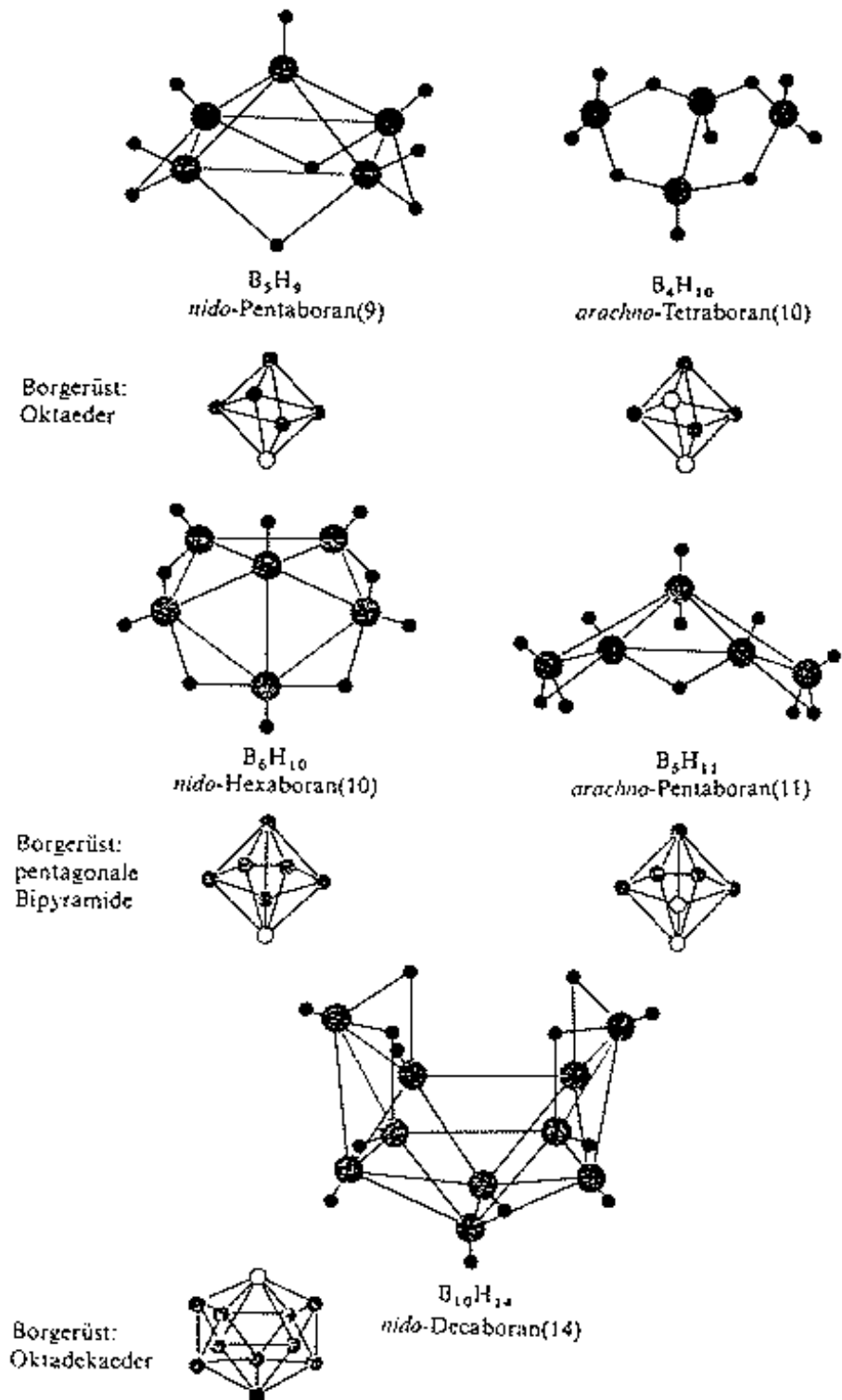


Abbildung 24: Strukturen einiger Borane

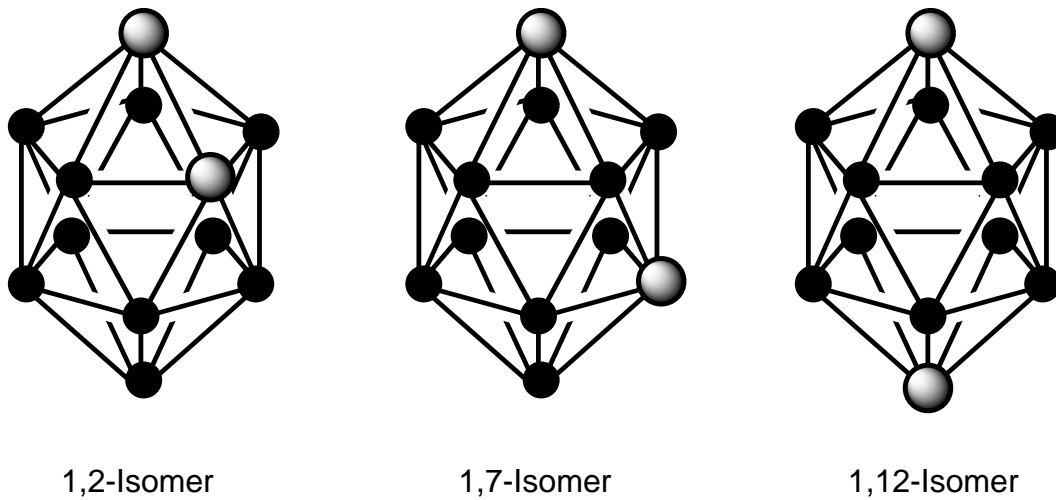
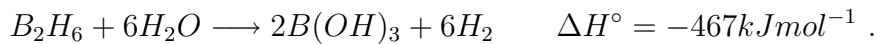
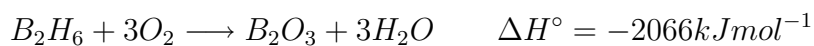


Abbildung 25: Isomere des *closo*-Carbaborans $B_{10}C_2H_{12}$. Das $B_{10}C_2$ -Gerüst ist ein Ikosaeder. Es gibt drei Isomere, wie beim Boran-Anion $B_{12}H_{12}^{2-}$ ist die Bildung im $B_{10}C_2$ -Gerüst quasiaromatisch.

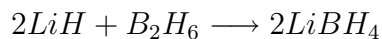
und zersetzt sich in heftiger Reaktion mit Wasser



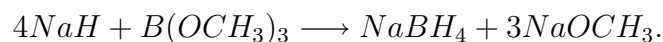
An Luft entzündet es sich bereits bei etwas über 100°C spontan (!)



Polyborane können durch Pyrolyse von B_2H_6 oder durch Reaktion von MgB_2 mit nichtoxidierenden Säuren dargestellt werden. **Hydridoborate** entstehen durch Reaktion z.B. von H^- und BH_3



oder durch Hydrierung des Methylesters



Werden einige B-Atome im Polyboranpolyeder durch C ersetzt, so erhält man Carbaborane:

4.3.2 Nitride

Bornitrid, BN , ist ein wichtiges hochschmelzendes, relativ inertes Material, das aus Boroxid und Ammoniak hergestellt wird:

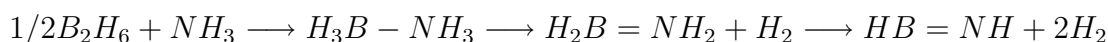


Es kristallisiert in einer graphitähnlichen Struktur (Abbildung 26).

Ähnlich wie beim Kohlenstoff kann man unter hohem Druck und hoher Temperatur eine dreidimensional vernetzte Modifikation erzeugen, in der alle Atome tetraedrisch (sp^3) verknüpft sind.

Nach Diamant ist dieses kubische BN das härteste bisher bekannte Material. Im Gegensatz zu Diamant verbrennt es erst ab $1900^\circ C$.

Borazin wird auch als anorganisches Benzol bezeichnet



Das Monomer trimerisiert sofort zu einer benzolartigen Form, in der alle Bindungen gleich lang sind (Abb. 27).

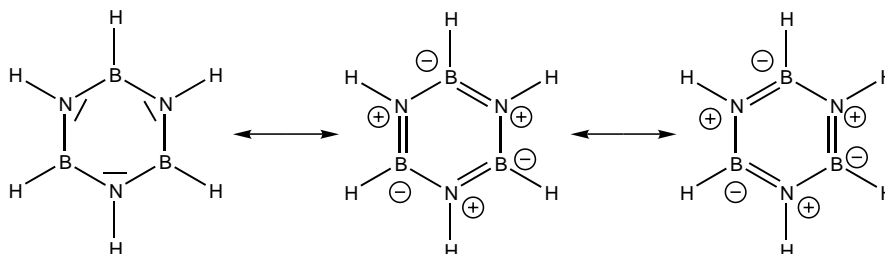
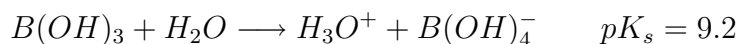


Abbildung 27: Borazin.

Die B–N-Abstände sind gleich (144 pm), die Valenzwinkel im Ring betragen 120° . Die B–N-Bindung ist stark polar (entgegen den Formalladungen sind die N-Atome negativ polarisiert) und Borazin ist daher viel reaktionsfähiger als Benzol. Es addiert leicht HCl , H_2O , CH_3OH oder CH_3I .

4.3.3 Sauerstoffverbindungen

Orthoborsäure ist eine schwache einbasige Säure, die aber nicht als Protonendonator sondern als OH^- -Ionenakzeptor wirkt



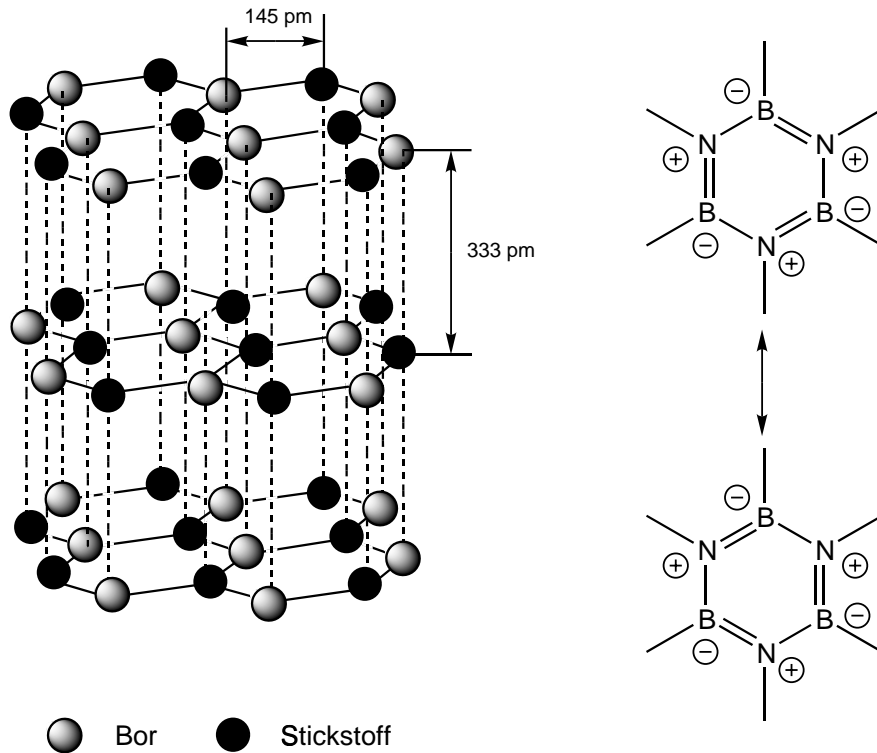
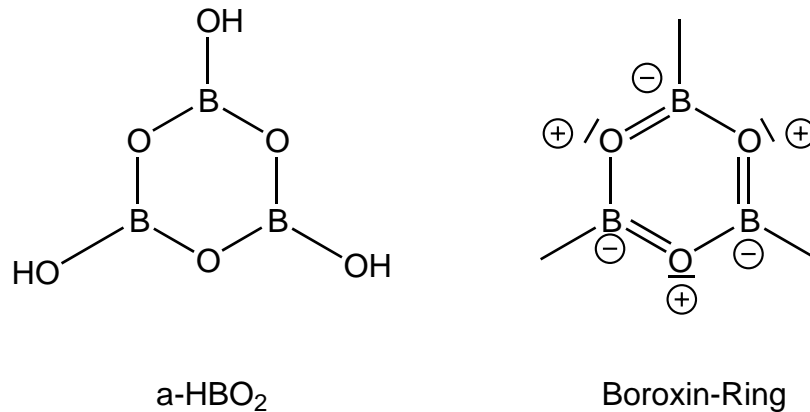


Abbildung 26: Struktur von hexagonalem Bornitrid BN. Innerhalb der Schichten sind alle B–N–Abstände gleich. Ausser den sp^3 -Hybridorbitalen sind auch π -Orbitale an den Bindungen beteiligt. Die Schichten sind durch van der Waals-Kräfte aneinander gebunden. Die Bindungsabstände sind denen im Graphit (142 pm, 335 pm) sehr ähnlich. Die Schichten sind im BN aber anders gestapelt als im Graphit. Sie liegen direkt übereinander, die Folge der Atome ist alternierend BNBN...

Abbildung 28: Metaborsäure $(\text{HBO}_2)_n$

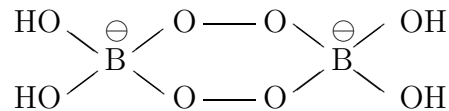
Die Löslichkeit in Wasser ist schlecht. Durch Entwässern entsteht polymere Metaborsäure $(\text{HBO}_2)_n$, mit wiederum benzolartigen BO-Ringen, die über H-Brücken (α -Modifikation) verknüpft sind.



Lewisäureverhalten der Borsäure gegenüber Mannit

Durch weiteres Entwässern von Metaborsäure erhält man Boroxid, das bei Raumtemperatur als Polymer (kann auch als Glas erhalten werden) und gasförmig ($T < 1000^\circ\text{C}$) als Monomer vorliegt. **Orthoborate** enthalten das planare Anion $[\text{BO}_3]^{3-}$ und sind von Alkalimetallen sowie einigen zweifach geladenen Kationen und den Seltenerdionen RE^{3+} bekannt.

Borax, $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]$, verliert bei ca. 400°C seinen Wassergehalt und schmilzt bei 880°C . Die Schmelze kann viele Metalloxide unter Bildung farbiger Gläser lösen (**Boraxperle**). **Perborate** sind Bestandteil von Waschmitteln (Bleichen).



Ihre Aktivierung erfolgt erst oberhalb von 60°C , kann aber durch Katalysatoren auch bei Raumtemperatur bereits erfolgen.

4.3.4 Halogenide

In den Halogeniden kann Bor in den Oxidationstufen +1, +2 und +3 auftreten. Liegt **keine** komplette Oxidation vor (B^{3+}), so treten B-B-Bindungen in den Verbindungen auf.

	BF_3	BCl_3	BBr_3	BI_3
BX_3	farbloses	farbloses	farblose	farblose
Bortri-	Gas	Gas	Flüssigkeit	Kristalle
halogenide	$\Delta H_B^\circ =$ - 1138 kJ/mol	$\Delta H_B^\circ =$ - 404 kJ/mol	$\Delta H_B^\circ =$ - 206 kJ/mol	$\Delta H_B^\circ =$ + 71 kJ/mol
	B_2F_4	B_2Cl_4		B_2I_4
B_2X_4	farbloses	farblose	B_2Br_4	gelbe
Dibortetra-	Gas	Flüssigkeit	farblose	Kristalle
halogenide	$\Delta H_B^\circ =$ - 1441 kJ/mol	$\Delta H_B^\circ =$ - 523 kJ/mol	Flüssigkeit	$\Delta H_B^\circ =$ ca. - 80 kJ/mol
		$(BCl)_n$	$(BBr)_n$	$(BI)_n$
$(BX)_n$		n = 4, 8 - 12	n = 7 - 10	n = 8, 9
Bormono-	BF^*	gelbe bis	gelbe bis	dunkelbraune
halogenide		dunkelrote	dunkelrote	Kristalle
		Kristalle	Kristalle	

(die ΔH_B -Werte beziehen sich auf den gasförmigen Zustand.)

* BF entsteht als instabiles Gas aus BF_3 und B bei $2000^\circ C$

Die Trihalogenide BX_3 hydrolysieren leicht in Wasser zu Borsäure.

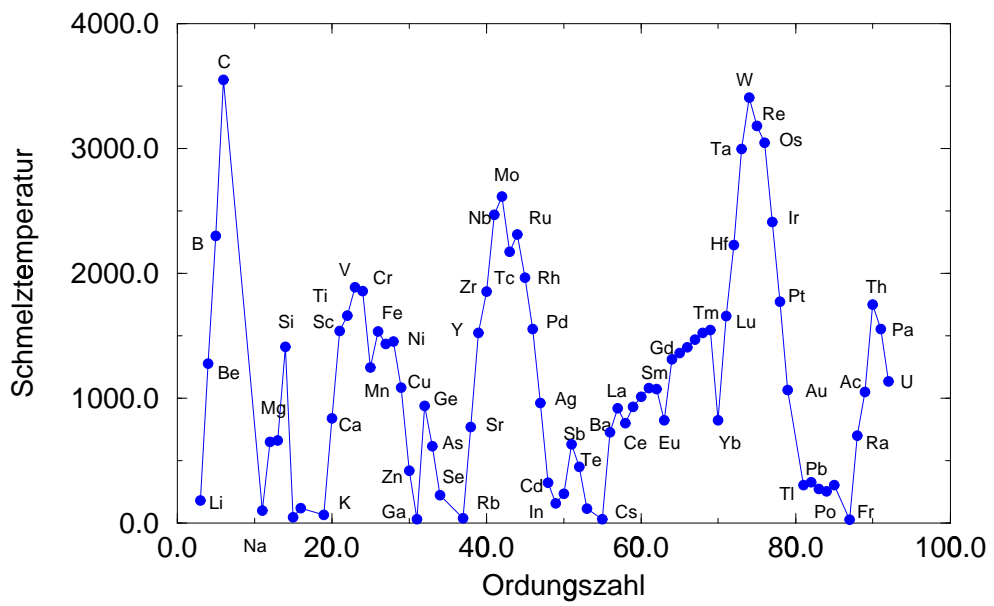


Abbildung 29: Schmelztemperaturen der Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

4.4 Chemisches Verhalten von Al, Ga, In und Tl

Aluminiummetall löst sich nur in stark saurem bzw. stark alkalischem Medium, weil es an Luft immer von einer kompakten, schützenden Oxidschicht überzogen ist. Wegen des amphoteren Charakters löst sich diese aber unter Einwirkung starker Säuren **und** Basen auf. Legierungen von 3–12% Mg und Al sind sogar seewasserfest.



Reaktionsverhalten des Aluminiums

Wird Aluminium nur dreifach koordiniert, so wirkt es als starke Lewis-Säure und strebt CN=4 an. Die Tendenz Doppelbindungen auszubilden, ist aber bei Al schon praktisch gänzlich verschwunden.

Es kann tetraedrisch und oktaedrisch koordiniert sein (auch ohne dass d-Orbitale an der Bindung beteiligt sind)!

Die eindeutig bevorzugte Oxidationsstufe ist Al^{3+} . In letzter Zeit sind aber auch Clusterverbindungen von Al dargestellt worden, in denen niederwertige Al-Atome auftreten. So ist z.B. erst kürzlich über eine molekulare Einheit berichtet worden, die einen Al_{12} -Ikosaeder enthält. Auch für Gallium sind entsprechende Cluster bekannt. Ga tritt bevorzugt in Oxidationsstufe +3 auf, es gibt aber deutlich mehr Verbindungen in der Oxidationsstufe +1 als bei Aluminium. In^{+1} -Verbindungen sind stabiler als die von Ga^{+1} . **Thallium bevorzugt eindeutig die Oxidationsstufe +1.**

4.4.1 Hydride und Hydridometallate

Aluminiumhydrid (Alan) ist polymer, $(AlH_3)_n$, und hat dabei Kontakt zu sechs H-Atomen über 3Z-2e-Bindungen. Ähnliche Verhältnisse liegen bei $(GaH_3)_n$ und $(InH_3)_n$ vor. Polymeres $(TlH_3)_n$ kann hergestellt werden, ist aber nicht beständig und zerfällt schon bei Raumtemperatur zu TlH und H_2 .

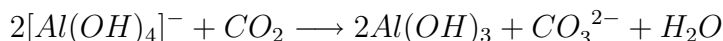
Alanate sind ternäre (dreikomponentige) Verbindungen in denen das Tetrahydridoaluminat-Anion ($LiAlH_4$) oder das Hexahydridoaluminat-Anion (Na_3AlH_6) auftreten. Alan und Alanate sind kräftige Reduktionsmittel. Besonders die Letzteren werden auch als solche in der Synthese eingesetzt, weil sie sich u.a. in Ethern lösen.

Auch von Ga und In sind Hydridometallate bekannt:

$LiGaH_4$, $LiInH_4$.

4.4.2 Sauerstoffverbindungen der dreiwertigen Metalle

Aluminiumhydroxid, $Al(OH)_3$, zeigt eine ausgesprochene Amphoterie. Ähnlich verhalten sich $Ga(OH)_3$ und $In(OH)_3$. Man kann das Hydroxid durch Ausfällen aus Aluminatlösungen darstellen



Aluminate und Gallate, $M[Al(OH)_4]$ und $M[Ga(OH)_4]$, von Alkalimetallen werden in alkalischer Lösung gebildet. In stark alkalischer Lösung tritt auch das weniger stabile Hexahydroxoaluminat-Anion $[Al(OH)_6]^{3-}$ auf. Durch Entwässern von $M[E(OH)_4]$, $E(OH)_3$ sowie $EO(OH)$ (M=Alkalimetall; E=Al, Ga, In) können die Oxide Al_2O_3 , Ga_2O_3 und In_2O_3 hergestellt werden. Braunes Tl_2O_3 entsteht nur unter stark oxidierenden Bedingungen und wird aus $[Tl(NO_3)_3](H_2O)_3$ synthetisiert. Al_2O_3 bildet mit vielen anderen Oxiden Doppeloxyde der Zusammensetzung MAl_2O_4 , die in der Spinellstruktur kristallisieren. Von Gallium kennt man Gallate der Alkali-, $M^{+1}GaO_2$, und der Erdalkalimetalle, $M^{+2}Ga_2O_4$.



Protolyse eines Aluminiumsalzes

4.4.3 Salze von Oxosäuren

Wichtig ist das Sulfat $Al_2(SO_4)_3$, das wasserfrei (Leimen von Papier) und mit grossem Wassergehalt auftritt, als

$\{Al_2(SO_4)_3\}(H_2O)_{18}$. Alaune sind Doppelsalze der Art $\{M^{+1}E^{+3}(SO_4)_2\}(H_2O)_{12}$, z.B. $\{KAl(SO_4)_2\}(H_2O)_{12}$ (Rasierstein, Mumifizierung). Mit NH_4^+ -Ionen bilden Ga und In ebenfalls Alaune.

4.4.4 Sauerstoffverbindungen der einwertigen Metalle

Al_2O ist nur oberhalb von $1800^\circ C$ in der Gasphase existent. Ga_2O^{+1} kann durch Konproportionierung von Ga^0 und $Ga_2O_3^{+3}$ hergestellt werden. In_2O_3 zerfällt bei $700^\circ C$ im Vakuum zu In_2O . Tl_2O wird durch entwässern von $Tl(OH)$ dargestellt.

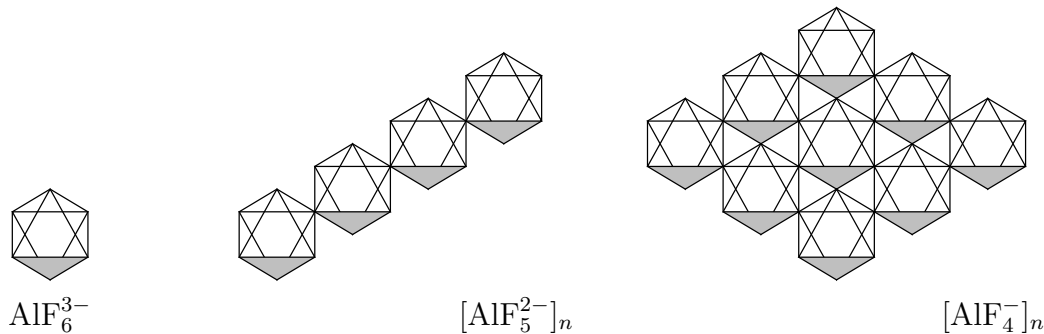
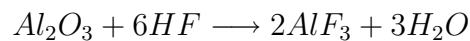


Abbildung 30: Strukturen von Fluoroaluminaten.

links: AlF_6^{3-} -Oktaeder sind in der Struktur des Kryoliths vorhanden. Die Oktaeder bilden eine kubisch-dichteste Packung, alle Oktaeder- und Tetraederlücken sind mit Na^+ -Ionen besetzt. Ketten aus Oktaedern liegen in Tl_2AlF_5 (**mitte,**) Schichten in $NaAlF_4$ vor (**rechts**).

4.4.5 Halogenide der dreiwertigen Metalle

AlF_3 kann aus Korund hergestellt werden

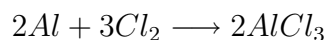


Die weiße Substanz ist ein Polymer, in dem Al oktaedrisch von sechs F^- -Ionen umgeben ist. In Wasser werden mit anderen Fluoriden Fluoroaluminat gebildet, $\overset{+1}{M} [AlF_4] \overset{+1}{M}_2 [AlF_5]$ und $\overset{+1}{M}_3 [AlF_6]$ (Kryolith Na_3AlF_6), mit ebenfalls oktaedrischer Al-F-Koordination (vgl. Be). GaF_3 verhält sich ähnlich.

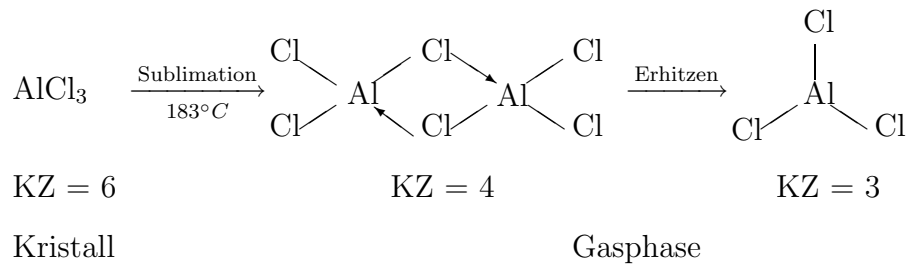


Maskierung eines Aluminiumsalzes mittels Fluorid

$AlCl_3$ ist eine sehr hygroskopische Substanz, die in wasserfreier Form farblos ist und bei $183^\circ C$ schon sublimiert.

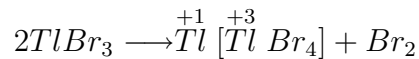


Die leichte Flüchtigkeit von $AlCl_3$ wird dazu benutzt, um andere, schwerer flüchtige Metallhalogenide in die Gasphase zu bringen **Gaskomplexe**.



Im festen Bromid bzw. Iodid liegen Dimere Al_2X_6 vor, gleichfalls in den Gas-Trihalogeniden von Cl, Br und I. Auch von Indium können alle vier Trihalogenide dargestellt werden. Thallium zeigt ein sehr interessantes Verhalten, wegen der starken Neigung zur Oxidationsstufe +1.

- TlF_3 ist bis 500°C stabil.
- TlCl_3 gibt schon bei 40°C Cl_2 ab!
- TlBr_3 zeigt gemischte Valenzen : $\overset{+1}{\text{Tl}} [\overset{+3}{\text{Tl}} \text{Br}_4]$



- TlI_3 muss als Addukt $(\text{TlI})(\text{I}_2)$ beschrieben werden.

4.4.6 III-V-Halbleiter

Verbindungen von E13 mit E15 sind wichtige Halbleitermaterialien: z.B. AlP , GaAs , InSb . Alle E13-E15-Verbindungen kristallisieren mit der Diamantstruktur oder der Wurtzitstruktur. In beiden haben alle Atome eine tetraedrische Umgebung.

4.4.7 Halogenide der einwertigen Metalle

Stabile $\overset{+1}{\text{Al}}$ -Verbindungen sind unter Normalbedingungen nicht bekannt. Durch sogenannte **Komproportionierungsreaktionen** können $\overset{+1}{\text{Ga}}$ -Verbindungen hergestellt werden:



InX (X=Cl, Br, I) können aus den Elementen hergestellt werden. In Wasser zerfallen die Monohalogenide wieder zu $\overset{+3}{\text{M}}\text{X}_3$ und elementares Metall M.

MCl_2 (M=Ga, In) sind **keine** M^{+2} -Verbindungen sondern müssen als **gemischtvalent**, $M^{+1+3}[MCl_4]$, formuliert werden. Das gilt auch für das weinrote InS .

Tl^{+1} -Verbindungen zeigen gewisse Ähnlichkeiten zu den entsprechenden Alkalimetall- und Silberverbindungen.

$TlOH$, Tl_2CO_3 und Tl_2SO_4 können gut mit den K-Verbindungen verglichen werden.

Tl_2O und Tl_2S sind schwarz, die Halogenide TlX (X=Cl, Br, I) sind weiss, hellgelb und tiefgelb (vgl. Ag-Verbindungen).

4.5 Anwendungen

Bornitrid dient als Inertmaterial und in der kubischen Form als Hartstoff.

$B_{13}C_2$ ist fast so hart wie Diamant.

Boroxide werden zur Glasherstellung eingesetzt.

Einige Boride finden Anwendung als Hochtemperaturmaterialien (z.B. Tiegelmaterialien) und als Hochtemperaturleiter (LaB_6).

Korund, Al_2O_3 , ist ein wichtiges Schleifmittel und wird als Trägermaterial (z.B. für die heterogene Katalyse) eingesetzt. Ausserdem stellt man aus ihm hochfeuerfeste Geräte und Edelsteine her.

Aluminiummetall steht in vielfältigen Anwendungen zur Verfügung als Verpackungsmaterial und als metallischer Werkstoff.

Ga wird in Quarzthermometern für hohe Temperaturen benutzt.

Tl bildet mit Hg eine flüssige Legierung, die in Tieftemperaturthermometern eingesetzt wird.

Tl_2SO_4 wird als Rattengift verwandt.

5 Seltenerdmetalle

Elemente der Gruppe 3 und Lanthanoide (Ce bis Lu) nennt man Seltenerdmetalle. Heute weiss man, dass sie gar nicht so selten in der Erdrinde vorkommen (ca. 0.1%); sie sind in Mineralien immer vergesellschaftet und können nach der Aufarbeitung durch Ionenaustausch voneinander getrennt werden. Die bevorzugte Oxidationsstufe von Sc, Y und La ist +3. In dieser Form haben sie eine Edelgaskonfiguration und sind farblos. Die Lanthanoide treten in verschiedenen Oxidationsstufen auf:

Ce, Pr:	+3 (+4);
Nd, Pm, Sm:	+3;
Eu:	+2, +3;
Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm:	+3;
Yb:	+2, +3;
Lu:	+3.

Die dreifachgeladenen Ionen sind relativ gross, verglichen mit anderen M^{3+} .

In der Reihe La bis Lu nehmen die Radien kontinuierlich von 103 pm auf 87 pm ab (**Lanthanoidkontraktion**).

Man kann durch gezielten Austausch von Seltenerdmetallen gegeneinander sehr selektiv Eigenschaften von Verbindungen verändern.

Obwohl die 4f-Elektronen zur Valenzschale gehören, findet man praktisch keine f-f-Bindungen, weil diese Orbitale noch sehr kontrahiert sind.

5.1 Anwendungen

Verbindungen von Lanthanoiden können sehr interessante Eigenschaften zeigen, die auf magnetischen und optischen Effekten beruhen:

Leuchtfarbstoffe in Fernsehröhren	(Eu, Y, Gd);
Permanentmagneten	(Sm);
Feststofflaser	(Nd);
Glühstrümpfe	(Ce/Th);
Frequenzsteuerung	(Y).

6 Kohlenstoffgruppe – E14

Die Elemente C, Si, Ge, Sn und Pb haben vier Valenzelektronen und zeigen eine ausgeprägt Tendenz, vier Bindungen auszubilden. Die leichteren Elemente neigen zur Oxidationszahl +4, Blei zu +2, während Zinn als $\overset{+2}{Sn}$ und $\overset{+4}{Sn}$ auftreten kann. In der Natur findet man nur Verbindungen mit $\overset{+4}{C}$, $\overset{+4}{Si}$, $\overset{+4}{Ge}$, $\overset{+4}{Sn}$ sowie $\overset{+2}{Pb}$. **Blei und seine Verbindungen sind giftig!**

6.1 Nachweise

Verbindungen, die Kohlenstoff enthalten können verbrannt und das dabei entstandene CO_2 durch Einleiten in $Ba(OH)_2$ -Lösung als $BaCO_3$ nachgewiesen werden.



Fällung und Lösung von Carbonatniederschlägen

Aus Silikaten kann mit HF flüchtiges SiF_4 gebildet werden, das beim Abscheiden auf einem Wassertropfen einen milchigen Niederschlag gibt.

(Die Haut darf nicht mit HF in Berührung kommen! Falls doch, muss sofort ein Calciumpräparat gespritzt werden.)

Die Bildung des in HNO_3 -Lösung hellgelben Molybdatosilikats ist typisch.



Heteropolysäuren des Siliciums und des Phosphors

Germanium kann am Ende des $(NH_4)_2S_x$ -Trennungsganges (Sulfide der Arsen-Zinn-Gruppe As, Ge, Mo, Sb und Sn) im stark HCl -sauren als weisses GeS_2 gefällt werden. Die Oxidation von Ammoniummolybdatophosphat zu Molybdänblau durch $\overset{+2}{Sn}$ ist ein empfindlicher Nachweis. Aus $\overset{+2}{Pb}$ -Lösungen fällt man mit Alkaliiodiden gelbes PbI_2 , das mit I^- -Überschuss als $[PbI_4]^{2-}$ wieder in Lösung geht.



Fällung und Auflösung von Pb(II) Salzen

Tabelle 9: Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Kohlenstoffgruppenelemente

	Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei	Eka-Pb ^a
Rel. Atommasse	12,011	28,086	72,59	118,69	207,2	298
Dichte (g/cm ³)	3,514 ^b	2,328 ^b	5,323 ^b	7,285 ^b	11,34	14
Schmelzpunkt in °C	3750 ^c	1410	947,4	231,91	327,43	340
Siedepunkt in °C	3370(subl.)	2477	2830	2687	1751	420
Sublimationsenthalpie (kJ/mol)	+717,161	+455,9	+377	+302	+195	–
Bindungsenergie E–E(kJ)	356	222	188	151	–	–
Atomradius (Å)	0,77	1,17	1,22	1,40	1,44	1,85
Ionenradius (Å) (E ^{4–})	2,60	2,71	2,72	2,94	3,13	–
Ionenradius (Å) (E ⁴⁺)	0,16	0,42	0,53	0,71	0,84	1,31
Ionenradius (Å) (E ²⁺)	–	–	0,73	0,93	1,20	–
Elektronegativität	2,50	1,74	2,02	1,72	1,55	–
Elektronenaffinität (eV)	1,25	1,40	1,4	–	–	–
1. Ionisierungsenergie (eV)	11,264	8,149	7,88	7,342	7,415	8,5
Normalpotenzial EH ₄ /E ^o (V)	+0,1316	+0,102	<-0,3	–	–	–
Normalpotenzial E ^o /E(II)	+0,51 ^d	–	±0,0 ^d	-0,136 ^d	-0,126 ^d	-0,9 ^d
Normalpotenzial E(II)/E(IV)	-0,116 ^d	–	-0,3 ^d	+0,154 ^d	+1,455 ^d	–
pK ₁ -Wert der E(IV)-säure	3,88 ^e	9,51 ^e	9,03 ^e	–	–	–
Bildungsenthalpie EH ₄ (kJ/mol)	-74,86	+34,3	+90,8	+162,8	–	–
Bildungsenthalpie ECl ₄	-135,53	-687,5	-532,1	-511,6	-330	–
Bildungsenthalpie EO ₂	-393,77	- 911,6	-541,4	-581,1	-278	–
Bildungsenthalpie ECl ₂	–	-168,8 ^f	–	-325,3	-360	–
Bildungsenthalpie EO	-110,60	-99,6 ^f	-212,3	-286,0	-219	–
Metallcharakter		→	nimmt zu			
Affinität zu elektropositiven Elementen		→	nimmt ab			
Affinität zu elektronegativen Elementen		→	nimmt zu			
Beständigkeit der E(II)-Verb.		→	nimmt zu			
Beständigkeit der E(IV)-Verb.		→	nimmt ab			
Saurer Charakter der Oxide		→	nimmt ab			
Salzcharakter der Chloride		→	nimmt zu			
Hydrolyseneigung der Chloride		→	nimmt ab			

(a) Voraussage für Element “114”. (b) Diamant, α -Si, α -Ge, β -Sn. (c) Graphit, 127 bar. (d) E(II) = CO, Ge²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺, Eka-Pb²⁺, E(IV) = EO₂. (e) H₂CO₃, H₄SiO₄, H₄GeO₄. (f) Gasförmiges SiCl₂, SiO.

6.2 Vorkommen und Darstellung

Kohlenstoff tritt elementar als Graphit¹¹ und als Diamant auf. Andere metastabile Modifikationen wie z.B. die Fullereene werden im Labor bzw. industriell hergestellt. Der grösste Teil ist jedoch in Form von Carbonaten gebunden (vgl. E2 - Kap. 3).

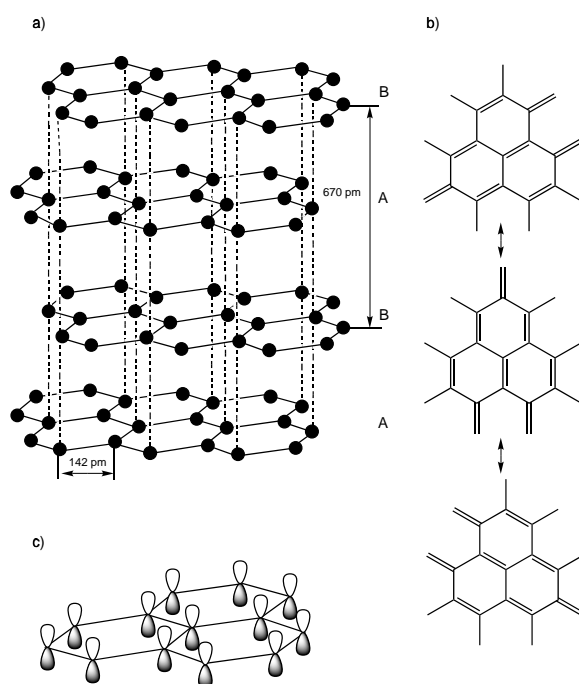


Abbildung 31: (a) Struktur von hexagonalem α -Graphit. Die Schichtabfolge ist ABAB. In der rhomboedrischen Form des β -Graphits ist die Schichtfolge ABCABC.

(b) Mesomere Grenzstrukturen eines Ausschnitts einer Graphitschicht.

(c) Darstellung der zu delokalisierten π -Bindungen befähigten p-Orbitale.

Diamant ist der härteste Stoff, den wir heute kennen. Nach Wolfram haben Graphit und Diamant die höchste Atomisierungsenergie der Elemente. Graphit ist nur wenig (1.9 kJmol^{-1}) stabiler als Diamant. Graphit zeigt eine gute elektrische Leitfähigkeit, Diamant ist ein Isolator.

Die Fullereene sind erst vor kurzem entdeckte Modifikationen von Kohlenstoff,

¹¹<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Graphit.htm>

die thermodynamisch relativ instabil gegenüber Graphit ($38\text{kJ}(\text{m C-Atome})^{-1}$) und Diamant, aber kinetisch beständig sind.

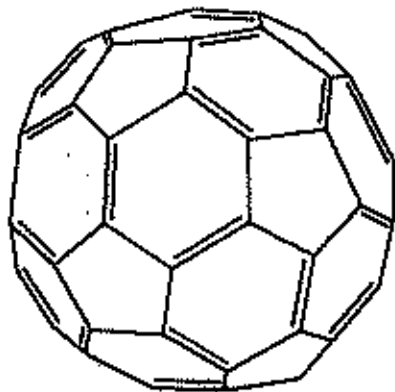
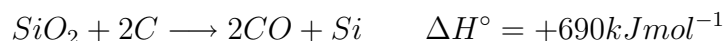


Abbildung 32: Das C_{60} -Molekül (Buckminsterfulleren). Die Oberfläche ist die eines 60-eckigen Fußballs. Es gibt 12 isolierte fünfeckige Flächen und 20 sechseckige Flächen. Das 32-flächige Polyeder ist ein abgestumpftes Ikosaeder. Das kugelförmige Molekül hat einen Durchmesser von 700 pm. Die C—C-Abstände der Sechsring-Sechsring-Verknüpfungen sind 138,8 pm, die der Sechsring-Fünfring-Verknüpfungen 143,2 pm.

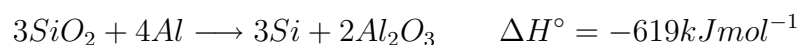
Weniger gut mikroskopisch definierte Kohlenstoffformen finden schon seit langem vielfältige Anwendungen: Glaskohlenstoff, Faserkohlenstoff, Graphitfolien, Aktivkohle. Die ersten drei werden durch thermische Behandlung von organischen Polymeren hergestellt, Aktivkohle durch Reduktion von C-Verbindungen und schnelle Abscheidung des gebildeten Kohlenstoffs.

Silicium ist das zweithäufigste Element in der Erdkruste und tritt in Silikaten und als Quarz (SiO_2 , Seesand) auf.

Silicium kann durch Reduktion mit Kohle bei 1800 °C



oder mit Aluminium



gewonnen werden.



Aluminothermische Herstellung von Silicium

Man kann heute höchstreine Siliciumeinkristalle von 1,5m Länge und 30cm Durchmesser herstellen. Aus der Weltproduktion 1990 von ca. 4000t wurden Elektronikbauteile im Wert von etwa SFr 70 000 000 000 erzeugt. Das seltene Germanium und das Blei werden in der Natur in Sulfiden gefunden. Zinn tritt vor allen als SnO_2 natürlich auf. Si, Ge und Sn ($T < 13^\circ\text{C}$) kristallisieren mit

der Diamantstruktur und zeigen halbleitende Eigenschaften. Oberhalb von 13°C hat Sn eine verzerrte Diamantstruktur und metallische Eigenschaften. Pb kristallisiert mit der kubisch dichtesten Kugelpackung.

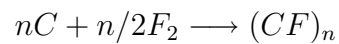
Mineralienbilder:

- Graphit^a
- Diamant
- Achat
- Quarzdruse
- Bleiglanz (Galenit)

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Graphit.htm>

6.3 Chemisches Verhalten von Kohlenstoff

Bei Temperaturen unterhalb 700°C wird Graphit nicht perfluoriert



Das polymere $(CF)_n$ ist eine chemisch äusserst inerte Substanz mit einer Schichtstruktur aus sesselförmigen Kohlenstoffringen mit sp^3 -Hybridisierung von C. Oberhalb von 700°C entsteht CF_4 .

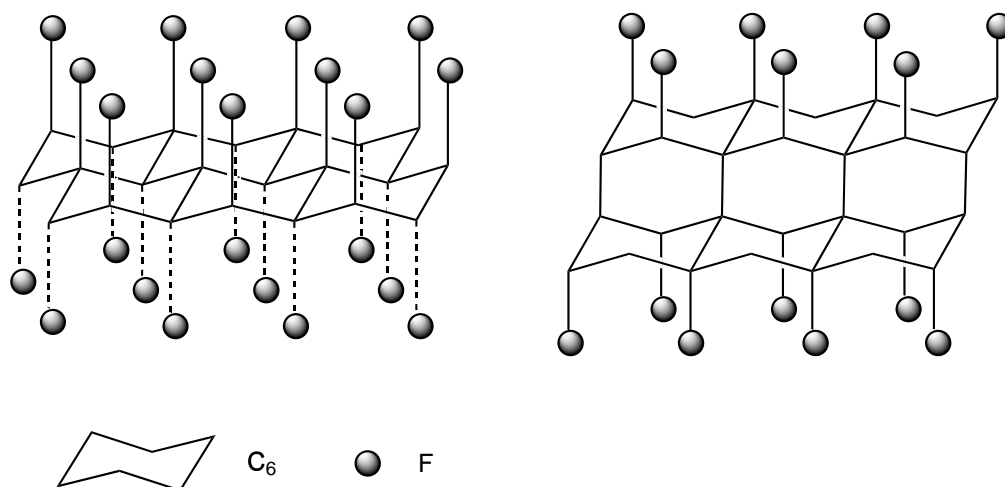


Abbildung 33: Graphitverbindungen.

(a) Eine Schicht im Graphitfluorid $(CF)_n$. Alle π -Elektronen des Elektronengases des Graphits sind die Bindungen mit F-Atomen lokalisiert. CF ist daher nichtleitend und farblos. Die C-Atome sind sp^3 -hybridisiert, die Schichten daher gewellt. Die Bindungen sind Einfachbindungen. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt ca. 700 pm (335 pm im Graphit). Im Kristall liegen die Schichten spiegelbildlich übereinander, so dass jede dritte Schicht dieselbe Lage einnimmt.

(b) Zwei Schichten im Graphitfluorid $(C_2F)_n$.

Die Schichten sind durch kovalente Bindungen verbunden. Die eine Hälfte der sp_3 -hybridisierten C-Atome ist an F-Atome gebunden, die andere Hälfte an C-Atome der Nachbarschicht. Im Kristall liegen die Schichtpakete spiegelbildlich übereinander, ihr Abstand beträgt 800 pm.

CCl_4 ist ein nichtbrennbares Lösungsmittel.

Graphit bildet mit sowohl Alkalimetallen (Lewisbasen) als auch mit Lewisäuren sogenannte **Interkalationsverbindungen**.

Der Name besagt, dass die Graphitschichten erhalten bleiben und die Gastspezies zwischen die Schichten eingelagert werden.

Die Interkalation (Einlagerung) ist bei einigen eingelagerten Spezies reversibel (z.B. Alkalimetalle).

$C_{24}^+HSO_4^-(H_2SO_4)_{2,4}$ ist ein guter Katalysator für die Veresterung. C_8K (Abb. 34) ist ein selektives Reduktionsmittel.



Darstellung von Kaliumgraphit

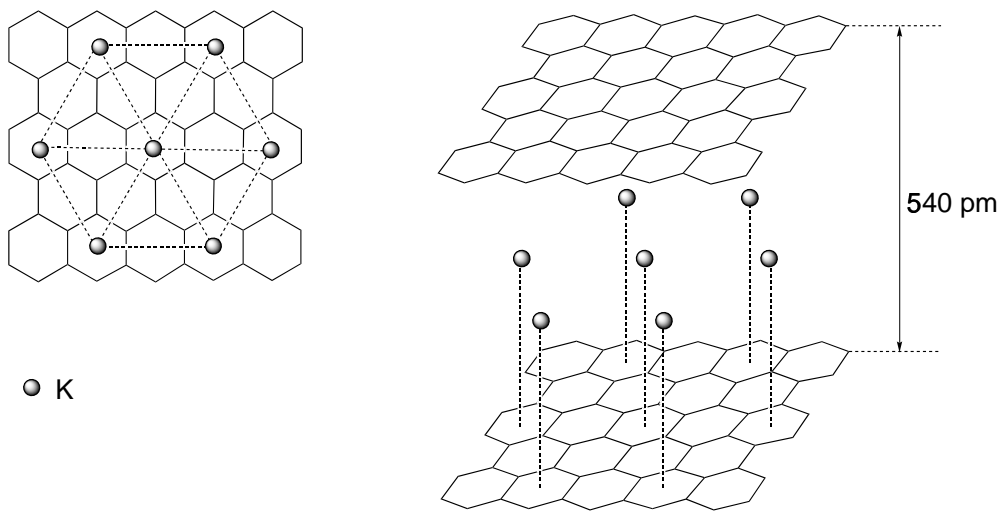


Abbildung 34: C_8K .

Die Kohlenstoffschichten liegen genau übereinander (Schichtfolge AAA...). Der Schichtabstand beträgt 540 pm. Beim Graphit ist die Schichtfolge ABAB... oder ABCABC..., der Schichtabstand 335 pm. Bei den Kaliumgraphitverbindungen höherer Stufen fehlt das mittlere K-Atom. Es bleiben also $\frac{1}{3}$ der K-Plätze unbesetzt und die 2. Stufe hat daher die Zusammensetzung $C_{24}K$.

Auch Fullerene bilden ähnliche Verbindungen:

- $C_{60}F_{60}$,
- $C_{60}H_{36}$ enthalten noch C=C–Doppelbindungen.
- $C_{60}Br_{24}$ ist ein wichtiges Zwischenprodukt für weiterführende Reaktionen.

Bei den Alkalimetallverbindungen sind bisher Zusammensetzungen von

- M_3C_{60} (gute Supraleiter mit M=Rb, Cs),
- M_4C_{60} ,
- M_6C_{60} und
- Na_9C_{60} bekannt.

Die Fullerenkäfige können heute chemisch geöffnet werden.

6.3.1 Carbide

Carbide sind Verbindungen, bei denen ein- oder mehrkernige anionische oder wenigstens negativ polarisierte C-Einheiten auftreten. Die salzartigen Carbide hydrolysieren mit protischen Lösungsmitteln; dabei bilden solche mit einkernigen C^{4-} -Anionen Methan, und diese heißen deshalb Methanide.

C-Einheit	Hydrolyseprodukte	Name	Vorkommen
C^{4-}	CH_4	Methanide	Be_2C
C_2^{2-}	C_2H_2	Acetylide	$M_2C_2, M'C_2,$ M=Li-Cs, Ca-Ba
C_3^{4-}	$CH_3 - C = CH,$ $CH_2 = C = CH_2$	Carbide	Mg_2C_3
$C_3^{4-}, C_2^{2-}, C_4^{4-}$	versch. CH-Verb.	Carbide	M_3C_4 , M=Sc, Ho-Lu
C_2^{2-}	versch. CH-Verb.	Carbide	$M_2^{+3}C_3$, M=Y, Ln, U

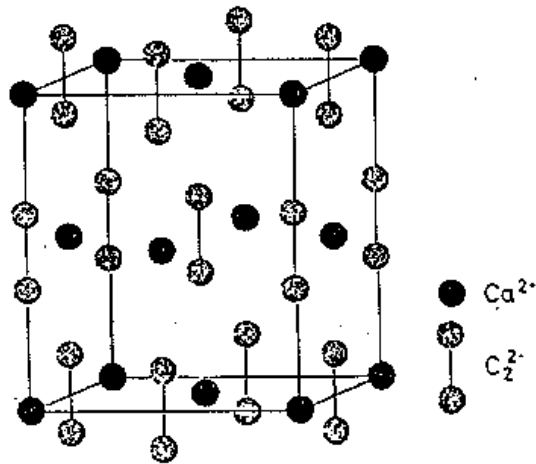


Abbildung 35: Struktur von Calciumcarbid CaC_2

Kovalente Carbide sind meist sehr hart, chemisch widerstandsfähig und hochschmelzend:

SiC wird in vielfältiger Weise industriell eingesetzt



ebenso wie B_{13}C_2 und Al_4C_3 . Diese Carbide sind Isolatoren oder Halbleiter, während Verbindungen wie TiC , MoC und WC ähnliche Eigenschaften zeigen, aber metallisch leitend sind.

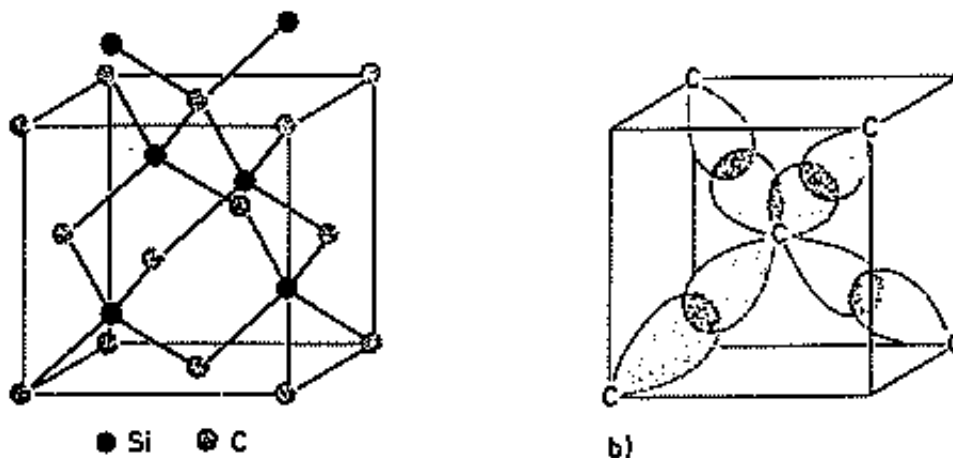
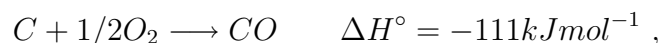


Abbildung 36: links: Struktur von Siliciumcarbid
rechts: Vergleich mit Diamant

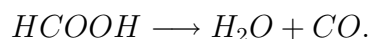
Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben, ebenso jedes C-Atom von vier Si-Atomen. Die Bindungen entstehen durch Überlappung von sp^3 -Hybridorbitalen.

6.3.2 Oxide

Die am besten bekannten Oxide sind Kohlenmono- und Kohlendioxid, CO und CO_2 . Das erstere kann überall durch unvollständige Verbrennung von Kohlenstoff entstehen



(Deutschland 1989: ca $8 \cdot 10^7$ t, davon 70% verkehrsbedingt) im Labor am besten durch



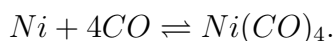
Darstellung und Nachweis von CO

CO verbrennt mit blauer Flamme weiter



Im Leuchtgas ist es zusammen mit H_2 und CH_4 enthalten. **Kohlenmono-oxid ist geruchlos und sehr giftig.** Es bindet das Eisen des Hämoglobins etwa 150 mal stärker als O_2 . Es ist ein Reduktionsmittel, mit dem Metallverbindungen zu Metallen reduziert werden können (vgl. Hochofenprozess, Nachweis mit Pd^{2+}). CO ist ein guter Ligand, besonders für Metalle in

niederen Oxidationsstufen. Die $M(CO)_n$ -Verbindungen heissen Carbonylkomplexe. Besonders stabil ist Tetracarbonylnickel



Kohlendioxid ist ein farbloses, sauerschmeckendes Gas, das sich am Boden sammeln kann. Es ist in unserer Atmosphäre heute zu ca. 0.035% enthalten. Dieser Anteil hat sich im Verlauf etwa der letzten 100 Jahre (industrielle Entwicklung in Europa) verdoppelt. Da CO_2 eine viel höhere Absorption von Wärmestrahlung (IR-Bereich) zeigt, als die zweiatomigen Gase N_2 und O_2 , führt eine erhöhte CO_2 -Konzentration in der Luft zu einer generellen Erwärmung.

CO_2 ist bis $-78^\circ C$ fest und sublimiert direkt in die Gasphase. Man kann es z.B. durch Brennen von Carbonaten herstellen (vgl. $CaCO_3$). Weitere bekannte Oxide von C sind: C_3O_2 , farbloses Gas; C_5O_2 , gelb, fest, nur unterhalb von $-90^\circ C$ beständig; Mellithsäureanhydrid $C_{12}O_9$, weiss, beständig

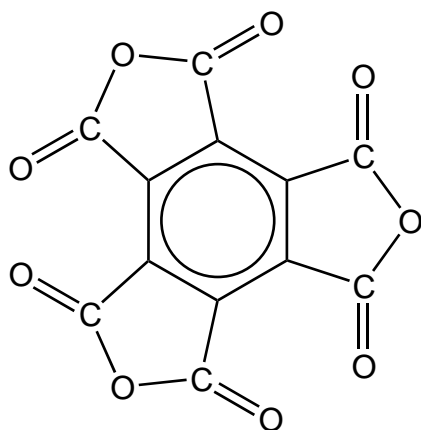
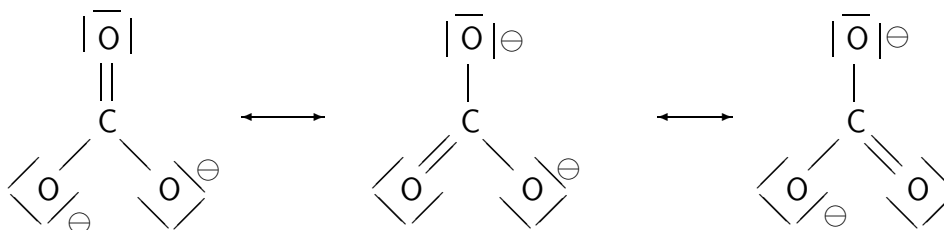


Abbildung 37: Mellithsäureanhydrid $C_{12}O_9$

Mit Wasser reagiert CO_2 zu Kohlensäure (H_2CO_3 , $pK_S = 6.4$), einer schwachen Säure.



Das flüssige CS_2 ist isostrukturell und isoelektronisch zu CO_2 . Es ist beständig, aber thermisch metastabil ($\Delta H^\circ = +117 \text{ kJ mol}^{-1}$) und äusserst leicht entzündlich.



Kritische Temperatur von Kohlendioxid
Hydrogencarbonat - Carbonat Gleichgewicht
Explosion eines Schwefelkohlenstoff-Sauerstoff-Gemisches

6.3.3 Andere Verbindungen

Harnstoff, $CO(NH_2)_2$, ist das Diamid der Kohlensäure, wird als Dünger verwendet und in grossen Mengen hergestellt. Das sehr giftige Phosgen, $COCl_2$, ist das Dichlorid der Kohlensäure. Es entsteht z.B. bei der Luftoxidation von CCl_4 . Blausäure, HCN , und Dicyan, $(CN)_2$, sind beide sehr giftig. Die Salze $M(CN)_n$ heissen Cyanide.

Die grösste chemische Verbindungsklasse, die Kohlenwasserstoffverbindungen, sind Teil der organischen Chemie.



Reaktionsverhalten von Cyanid-Ionen

6.4 Chemisches Verhalten von Si, Ge, Sn und Pb

Beim Gang durch die Chemie von Si nach Pb nimmt die Stabilität der Oxidationsstufe +4 ab und die von +2 nimmt zu. Obwohl es deutliche Beziehungen zur Chemie des Kohlenstoffs gibt, liegt der wohl deutlichste Bruch im Gruppenverhalten wieder zwischen den Perioden n=2 und n=3, C und Si. Die Tendenz, Doppel- und Dreifachbindungen auszubilden, ist für n>2 deutlich abgeschwächt.

6.4.1 Wasserstoffverbindungen

Ebenso wie Kohlenstoff bilden die schwereren Elemente mit Wasserstoff Verbindungen:



Man kennt **Silane** der allgemeinen Zusammensetzung $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ bis n=15, **Germane** bis n=9 (Monogerman ist etwas beständiger als Monosilan), **Stannane** bis n=2 und nur das **Monoplumban** PbH_4 .

Diese Silane entzünden sich spontan an Luft, man sagt, sie sind pyrophor. Ausserdem gibt es cyclische und polymere Formen wie $(\text{SiH}_2)_n$ und $(\text{SiH})_n$,

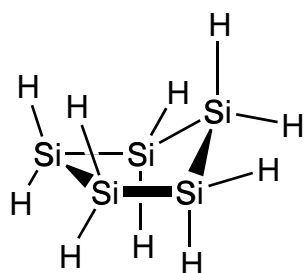
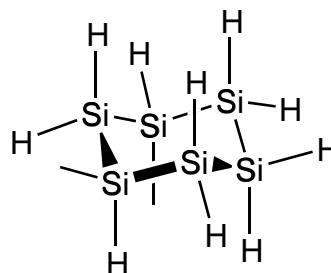
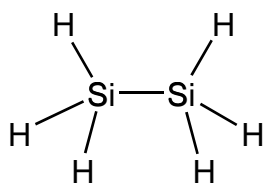
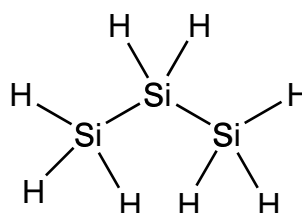
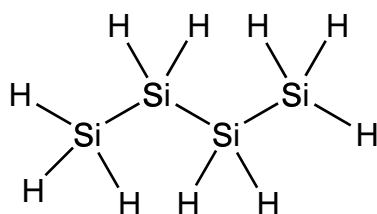
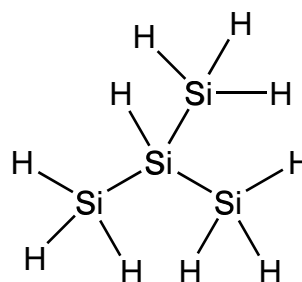
Cyclopentasilan Si_5H_{10} Cyclohexasilan Si_6H_{12} Disilan Si_2H_6 Trisilan Si_3H_8 Tetrasilan n- Si_4H_{10} Isotetrasilan i- Si_4H_{10}

Abbildung 38: Die Zahl möglicher (und vielfach auch nachgewiesener) isomerer Silane wächst mit der Zahl n der Siliciumatome in $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ an und beträgt zwei im Falle $n = 4$ (s. oben), drei im Falle $n = 5$ (Pentasilan) $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$, (Isopentasilan) $\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}(\text{SiH}_3)_2$, (Neopentasilan) $\text{Si}(\text{SiH}_3)_4$, fünf im Falle $n = 6$ und acht im Falle $n = 7$.

doch haben diese stets nur Einfachbindungen E14-E14 und sind thermodynamisch nicht stabil. Ersetzt man den Wasserstoff durch organische Reste, sodass eine Si(Ge, Sn, Pb)-C-Bindung entsteht, so spricht man **Element-Organyle**.

Tetramethylsilan (TMS), $(CH_3)_4Si$, dient als Referenz für NMR-Untersuchungen und Trimethylchlorsilan, $(CH_3)_3SiCl$, ist ein wichtiges Reagenz, um Trimethylsilyl-Schutzgruppen in Moleküle einzuführen. Auch von Ge, Sn und Pb gibt es solche und ähnliche Verbindungen. Das giftige Tetraethylblei war über Jahrzehnte ein wichtiger Antiklopfzusatz im Benzin.

6.4.2 Halogenide

Das sehr stabile Siliciumtetrafluorid ist bei Raumtemperatur ein Gas



Es wird aber bei Anwesenheit von Feuchtigkeit hydrolysiert.

Polysiliciumdifluorid, $(SiF_2)_n$, ist an Luft entzündlich.

Siliciumtetrachlorid, $SiCl_4$, ist eine an Luft rauchende Flüssigkeit.

GeF_4 ist ebenfalls gasförmig und $GeCl_4$ eine Flüssigkeit.

GeF_2 bildet farblose Kristalle. Ihre Reaktivitäten sind geringer als die der entsprechenden Si-Verbindungen.

Von Zinn sind alle Halogenide, SnX_4 , leicht zugänglich.



Sie hydrolysieren in Wasser zu Hexahalogeno-Zinnsäuren, H_2SnX_6 , oder bilden entsprechende Salze, $M_2^{+1}SnX_6$. Das Ammoniumsalz wird dient als Beizmittel in der Färberei. Nur PbF_4 ist thermodynamisch stabil. $PbCl_4$ ist unbeständig und gibt leicht Cl_2 ab. Bromid und Iodid sind nicht bekannt.

Alle Halogenide von Sn^{+2} sind bekannt; sie wirken aber reduzierend unter Bildung von Sn^{+4} . Die entsprechenden Pb^{+2} -Halogenide sind hingegen stabil. Die

niederwertigen Elementverbindungen zeigen eine auffällige Strukturchemie, weil die freien Elektronenpaare einen grossen Raumbedarf haben und sich häufig wie ein grosser Ligand verhalten.

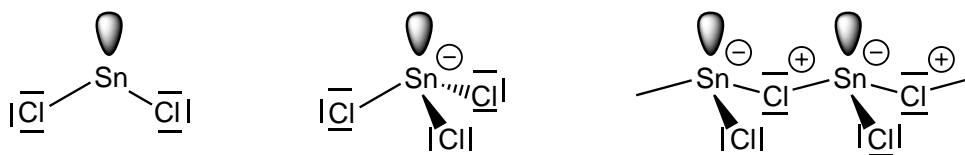


Abbildung 39: Das SnCl_2 -Molekül.

links: **gewinkelt**, oberhalb 1000°C im Dampfzustand vorhanden

mitte: SnCl_3^- -Ionen **pyramidal**

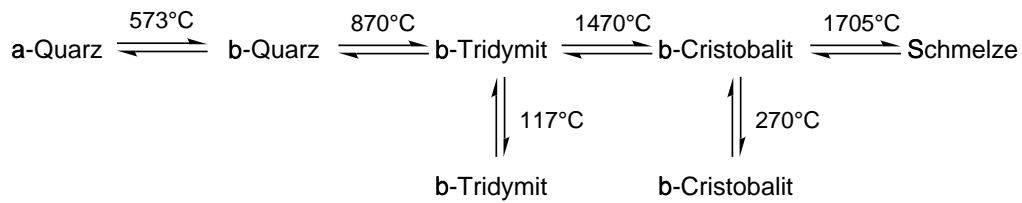
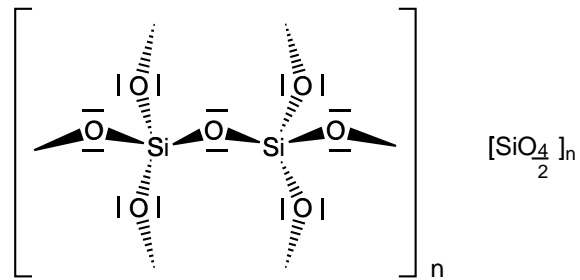
rechts: $(\text{SnCl}_2)_n$ -Ketten aus pyramidalen SnCl_3 -Gruppen bilden mit den exoständig Cl-Atomen **Schichten**

6.4.3 SiO_2 und Silicate

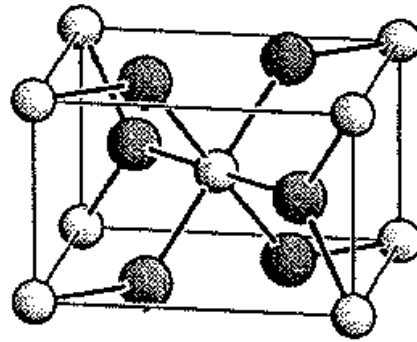
SiO_2 findet sich in vielen Gesteinen, z.B. in Quarzsand, Sandstein, Gneis und in Granit. SiO_2 ist im Gegensatz CO_2 fest, hart und hochschmelzend. Da die Tendenz zu Doppelbindungen bei Si (wie auch bei Ge, Sn und Pb) nachlässt, bildet SiO_2 über Einfachbindungen polymere $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraederverbände.

Die Zahl der möglichen geordneten (und natürlich ungeordneten) Tetraederanordnungen ist sehr gross. Schon für SiO_2 treten unter Normaldruck sechs Modifikationen auf:

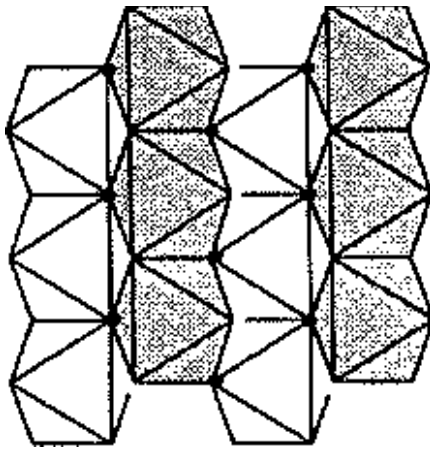
6.4 Chemisches Verhalten von Si, Ge, Sn und Pb



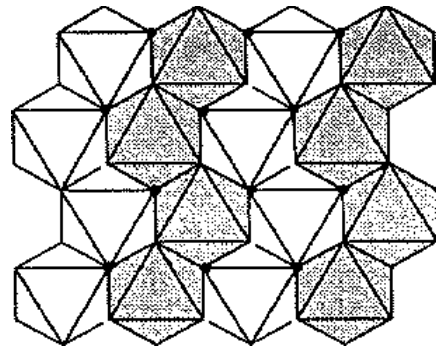
Nur bei höchsten Drücken wird Silicium 6-fach koordiniert (Stishovit, Rutil-Strukturtyp).



(a) Rutil Typ



(b) Rutil



(c) α -PbO₂

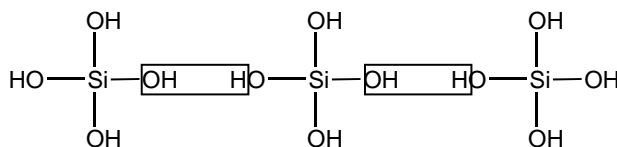
Abbildung 40: Im Rutil sind Oktaederstränge über die Kanten verbunden (b) und im α -PbO₂ über die Diagonalen (c).

SiO_2 ist sehr beständig und wird von Säuren nicht angegriffen. Es reagiert schnell mit HF , aber nur langsam mit Laugen.

Schmucksteine, die SiO_2 enthalten, sind z.B.

Stein	Farbe	Stein	Farbe
Bergkristall	farblos	Citrin	gelb
Rauchquarz	braun	Rosenquarz	rosa
Morion	schwarz		

Monokieselsäure, H_4SiO_4 , ist nur in grosser Verdünnung beständig ($c < 10^{-3}$ mol/l). Bei höherer Konzentration kondensiert sie spontan



Lösungen mit einem pH=2 sind relativ beständig. Alkalimetallsilicate können aus Quarz und den Carbonaten dargestellt werden



Wässrige Lösungen solcher Silicate heissen *Wasserglas* und reagieren stark alkalisch nach



Beim Ansäuern entsteht gelartiges $SiO_2(aq)$.



Darstellung von Natriumsilikat und Orthokieselsäure

Das Endprodukt der Kondensation ist SiO_2 . Ein Zwischenprodukt ist Kieselgel, eine hochkondensierte wasserhaltige Form. Das entwässerte Kieselgel heisst Silicagel und ist ein amorphes Polymer mit sehr guten Absorptionseigenschaften für Gase und Dämpfe (Trockenmittel). In Form von Salzen können oligo- und polymere Silicatanionen stabil sein. Es treten ganz unterschiedliche Arten der Vernetzung auf, stets sind jedoch nur $SiO_4/2^-$ -Tetraeder vorhanden, und die sind immer über Ecken verknüpft.

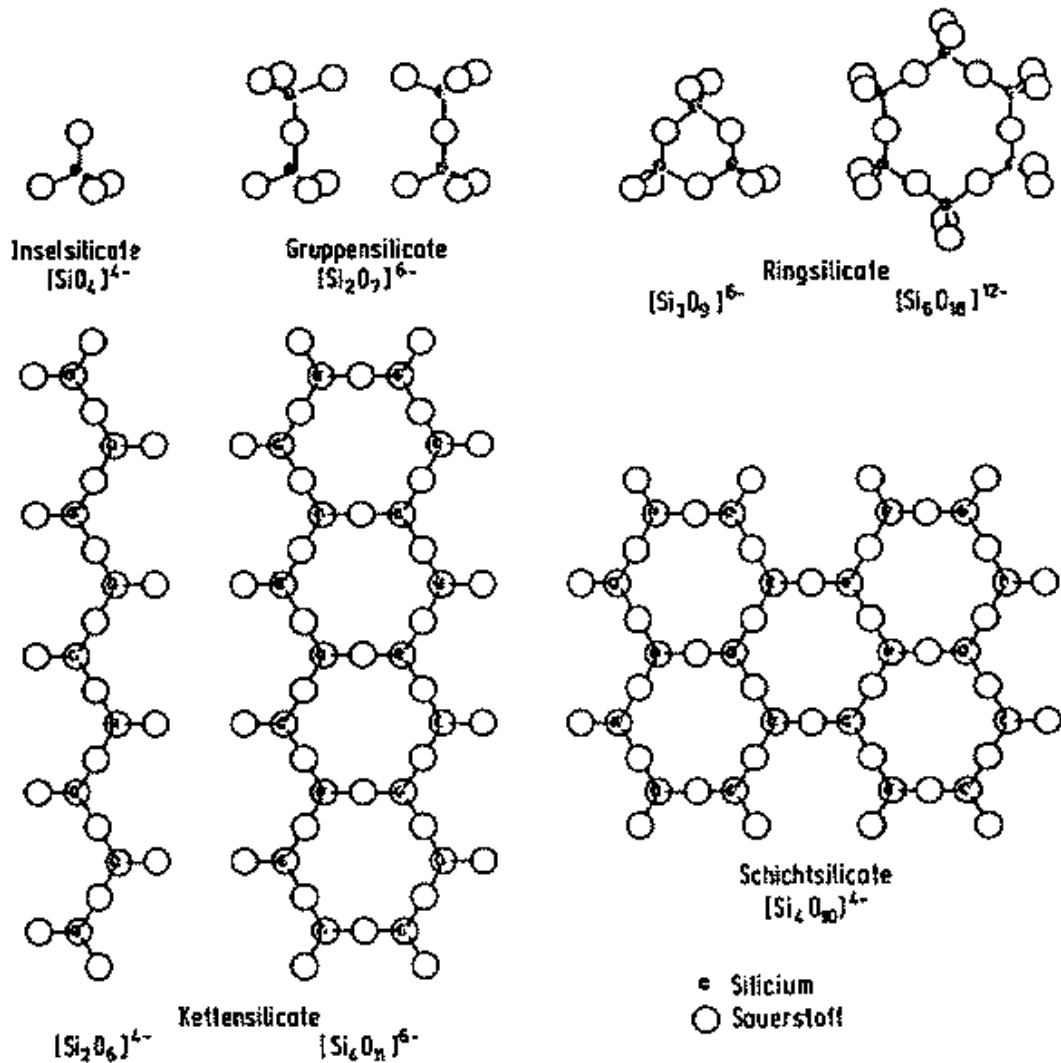


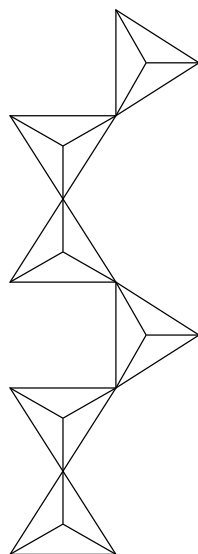
Abbildung 41: Anionenstruktur einiger Silicate

Die in den Lücken dieser Strukturen vorhandenen Kationen können z.T. ausgetauscht werden (**diadocher Ersatz**).

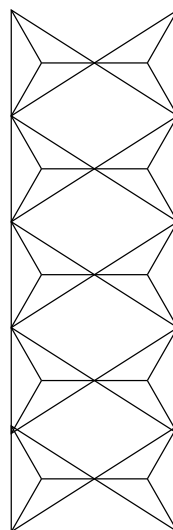
Man unterscheidet

Name	altern. Name	Anion	verkn. Ecken	Verbindung
Inselnsilicate	Nesosilicate	$[SiO_4]$	0	Zirkon / $ZrSiO_4$
Gruppensilicate	Sorosilicate	$[Si_2O_7]^{6-}$	1	Barysilit / $Pb_3[Si_2O_7]$
Ringsilicate	Cyclosilicate	$[Si_3O_9]^{6-}$ $[Si_6O_{18}]^{12-}$	2	Benitoit / $BaTi[Si_3O_9]$ Beryll / $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$
Kettensilicate	Inosilicate	$[Si_2O_6]^{4-}$ $[Si_4O_{11}]^{6-}$	2, 3	Pyroxene (Spodumen / $LiAl[Si_2O_6]$) Amphibole (Tremolid / $Ca_2Mg_5[Si_4O_{11}]$)
Schichtsilicate	Phyllosilicate	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	3	Talk, Glimmer
Gerüstsilicate	Tektosilicate	$[Si_4O_{10}]^{4-}$	4	Feldspate (Albit / $Na[AlSi_3O_8]$), Clathrasile

Die Ketten in den Kettensilicaten können wiederum in verschiedener Weise geknüpft werden:



Dreier-Einfachkette



Einer - Doppelket

Bei den Schichtsilicaten sind je nach Kationenart und -verteilung unterschiedliche Wechselwirkungen zwischen den Schichten möglich. Talk, $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$, ist das weichste Mineral; seine Schichten werden durch Van-der-Waals-Wechselwirkungen nur schwach zusammengehalten.

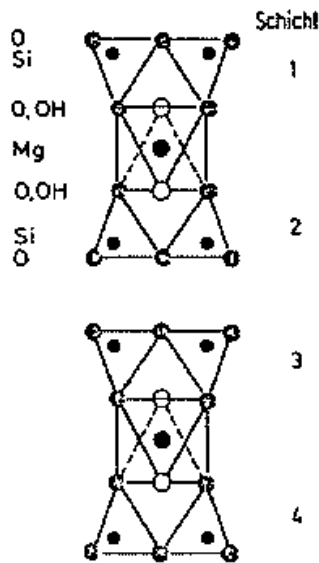


Abbildung 42: Schematische Struktur von Talk $Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$. Bei den benachbarten Schichten sind die Tetraederspitzen abwechselnd nach oben und nach unten gerichtet. Schicht 1 und 2 werden durch Mg^{2+} -Ionen fest verbunden. Jedes Mg^{2+} -Ion ist oktaedrisch von Sauerstoff koordiniert. Je zwei gehören den Schichten an, die restlichen zwei zu Hydroxyionen. Zwischen Schicht 2 und 3 existieren nur schwache van der Waals-Kräfte.

In Glimmern sind Gerüst-Si-Atome teilweise durch Aluminium ersetzt (**Aluminosilicate**), Muskovit, $KAl_2[AlSi_3O_{10}]$.

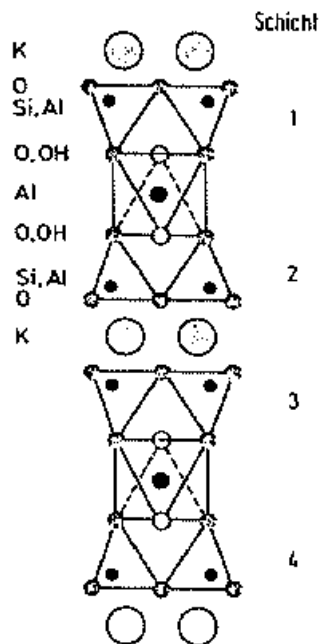


Abbildung 43: Schematische Struktur von Muskovit $KAl_2[Si_3AlO_{10}](OH)_2$.

Die Struktur des Glimmers Muskovit zeigt Verwandtschaft zur Struktur des Talks. Ein Viertel der Si-Atome sind durch Al-Atome ersetzt. Die drei Mg^{2+} -Ionen sind durch zwei oktaedrisch koordinierte Al^{3+} -Ionen ersetzt. Der Ladungsausgleich erfolgt durch ein K^+ -Ion, das von 12 Sauerstoffatomen koordiniert ist. Schicht 1 und 2 sind fest durch Al^{3+} -Ionen verbunden. Der Zusammenhalt zwischen Schicht 2 und 3 durch K^+ -Ionen ist schwächer, aber verglichen mit Talk angewachsen.

In Margarit und anderen Sprödglimmern sind statt der K^+ -Ionen Ca^{2+} -Ionen vorhanden, die Härte wächst und die Spaltbarkeit wird schlechter.

Die Feldspate Albit, Orthoklas ($K[AlSi_3O_8]$) und Anorthit ($Ca[Al_2Si_2O_8]$) sind an bis zu 60% der Gesteine der Erdkrinde beteiligt.

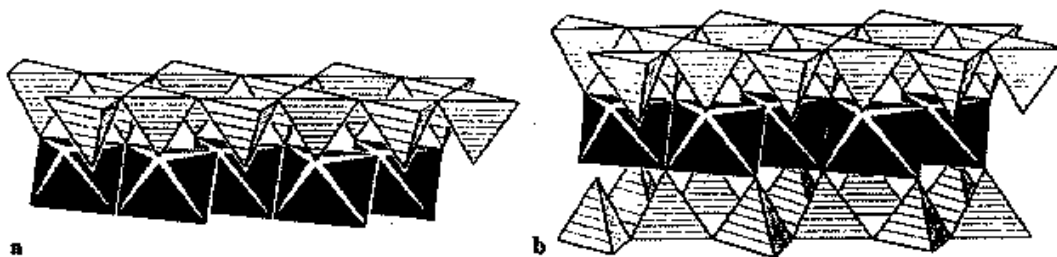
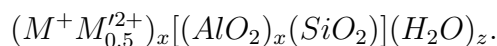


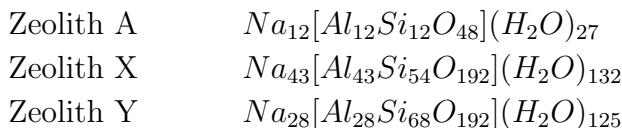
Abbildung 44: Tetraedrische und oktaedrische Schichten in Glimmer und Ton.
 a) eine ideale kaolinitähnliche Schicht,
 b) ideale talk- oder glimmerähnliche Schicht.

6.4.4 Zeolithe

Zeolithe sind eine besonders interessante Familie von Verbindungen, die meistens zur chemischen Familie der Aluminosilicate gehören. Sie bilden grosse Hohlraumstrukturen, in denen Gäste (Kationen, Moleküle, Wasser) Platz finden. Zeolithe von Alkali- und Erdalkalimetallen haben die generelle Zusammensetzung:



Beispiele:



Durch Verwendung grosser Kationen (z.B. von Ammoniumkationen, R_4N^+) können sehr grosse Hohlräume im Aluminosilicatgerüst erzeugt werden.

Die Gäste und das Wasser, nicht aber die Kationen, können thermisch ausgetrieben werden (Calcinierung der Zeolithe). Manche Zeolithgerüste brechen erst oberhalb von 1000°C zusammen, sind also sehr stabil. Heute werden Zeolithe zu etwa 800 000 Jahrestonnen hergestellt und dienen vielfältigen Anwendungen wie Ionenaustausch ($Na^+ \rightleftharpoons Ca^{2+}$), formselektive Absorptionen, formselektive Trennungen und Katalyse (Al^{3+} , Pt , Pd).

Neuerdings verwendet man tensidartige Kationen, um sogenannte **mesoporöse** oder **Nanogrößen**-Strukturen zu erzeugen. Diese sind meist röhrenförmig aufgebaut und haben freie Querschnitte von 30\AA bis 100\AA . Das Aluminosilicatgerüst ist mehrschichtig.

In Ultramarinen, $Na_4[Al_3Si_3O_{12}]A^-$, sind auch freie Anionen A^- eingelagert.

Ist A^- gleich S_3^- , so liegt der tiefblaue Ultramarin vor (Lapislazuli¹²). Ist A^- gleich S_2^- , so liegt ein grüner und bei A^- gleich S_4^- ein rotvioletter Ultramarin vor.

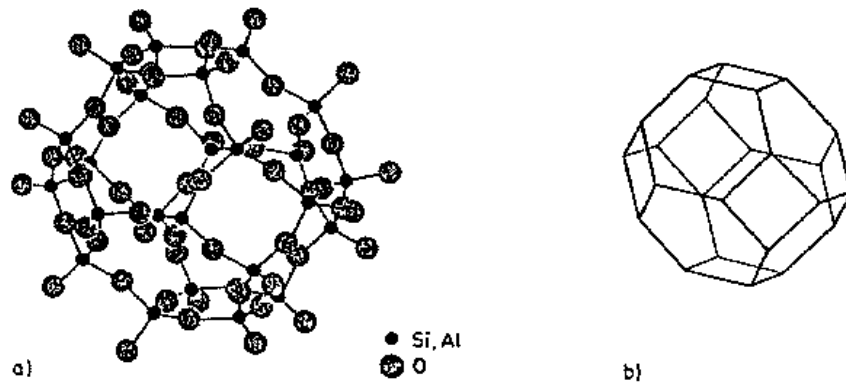
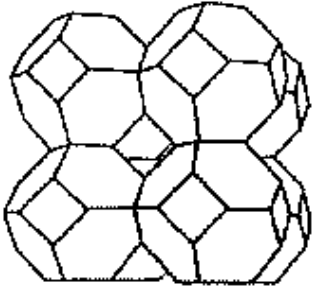
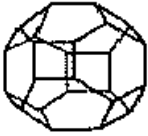
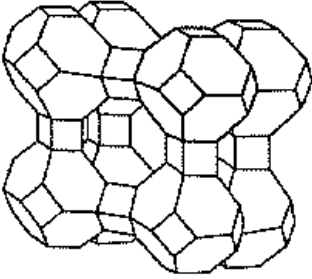
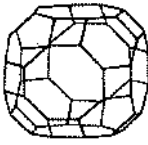
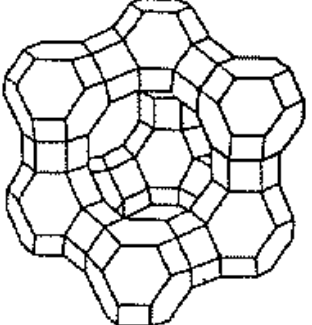
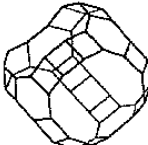


Abbildung 45: Aluminosilicat

¹²<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Lapis2.htm>

Struktur	Hohlräume	Durchmesser des Käfigs in pm	Durchmesser der Kanäle in pm
 Sodalith	 β -Käfig	660	220
 Zeolith A	 α -Käfig	1140	420
 Faujasit	 Super-Käfig	1270	720

6.4.5 Silicatgläser

Der Unterschied zwischen dem glasförmigen und dem kristallinen Zustand ist nur ein struktureller und hat mit der Zusammensetzung nichts zu tun. Fast alle Stoffe können heute (zumindest theoretisch) glasförmig hergestellt werden, wenn man die zur Kristallisation notwendige Zeit beim Abkühlen bzw. Ausscheiden nicht zur Verfügung stellt.

Einige Stoffe, wie SiO_2 und Silicate, finden nur langsam die richtige Kristallstruktur und bilden deshalb leicht Gläser. (Auch Metalle kann man glasartig

herstellen, wenn die Abkühlraten bei etwa 10^8K/s liegen). Besonders leicht tritt Glasbildung auf, wenn dem Glasbildner ($\text{SiO}_2, \text{GeO}_2, \text{P}_2\text{O}_5, \text{As}_2\text{O}_5$) sogenannte Netzwerkandler, meist basische Oxide ($\text{Na}_2\text{O}, \text{K}_2\text{O}, \text{CaO}$), zugesetzt werden.

Man unterscheidet Gebrauchsglas ($(\text{Na}_2\text{O}, \text{CaO})$ -Glas) und Spezialgläser wie Jenaer Glas, Pyrex- und Supremaxglas, denen B_2O_3 und Al_2O_3 zur Verbesserung von Festigkeit, Ausdehnungskoeffizient und chemischer Beständigkeit zugefügt sind.

Farbige Gläser erhält man durch Zusatz von Metalloxiden wie FeO (grün), Fe_2O_3 (braun), CoO (blau) und $\overset{0}{\text{Au}}$ (rubin). Milchglas enthält Ausscheidungen von $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ oder SnO_2 .

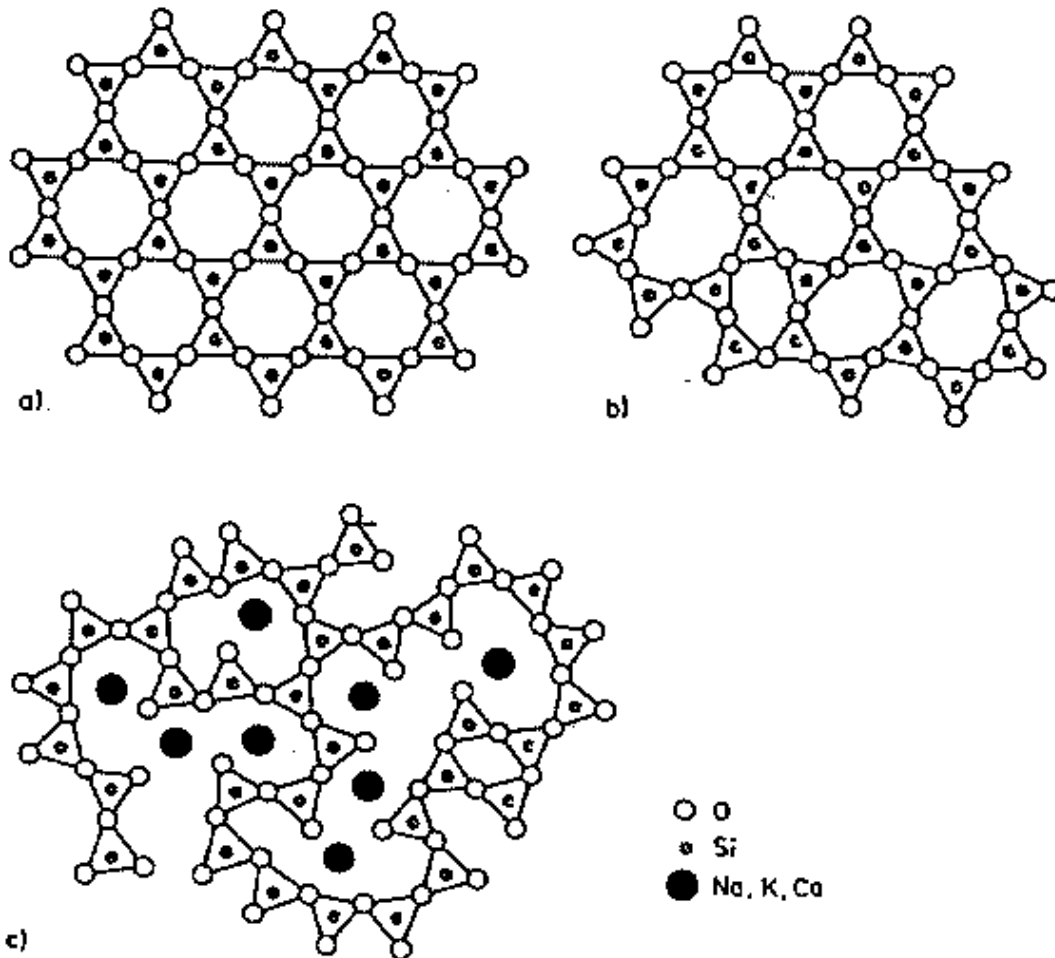


Abbildung 46: Schematische zweidimensionale Darstellung von SiO_4 -Tetraedern
 (a) in kristallinem SiO_2 ,
 (b) in glasigem SiO_2 und
 (c) in Glas mit eingebauten Netzwandlern.

6.4.6 Keramiken

Glaskeramik ist ein Glas mit mikrokristallinen Ausscheidungen (teilweise Entglasung) mit hoher Temperaturwechselbeständigkeit.

Zur Tonkeramik gehören

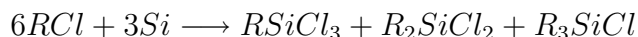
Hartporzellan (30% Kaolin, 25% Quarz, 25% Feldspat), Weichporzellan (25% Kaolin, 45% Quarz, 30% Feldspat), Steinzeug und Fayence (Verunreinigung durch Glimmer und andere Metalloxide).

Andere Oxidkeramiken bestehen aus Al_2O_3 , ZrO_2 oder BeO . Al_2O_3 - und ZrO_2 -Keramiken können als bioinerte Materialien für Implantate eingesetzt werden.

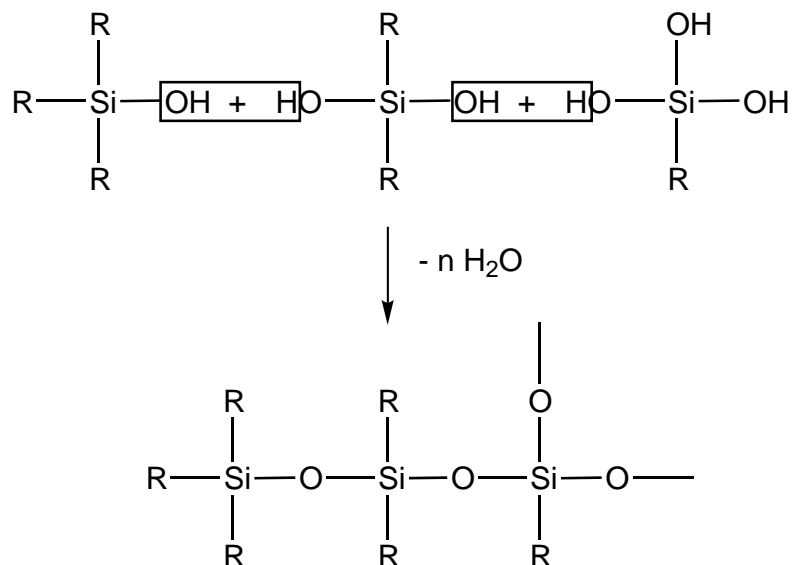
Zu den Hochleistungskeramiken zählt man nicht nur hochreine Oxide, sondern auch Nitride (Si_3N_4 , BN), Carbide (SiC) und Boride (B_4C). Sie sind sehr temperaturstabil auch oberhalb von $1000^\circ C$ und chemisch weitgehend inert. AlN dient als Temperaturabführung für CHIPS.

6.4.7 Silicone

Silicone sind Kunststoffe, die aussergewöhnliche thermische und chemische Eigenschaften aufweisen. Sie enthalten als polymerverknüpfend Si-O- und Si-C-Bindungen, die beide sehr stabil sind. Bei der Darstellung geht man üblicherweise von Alkylchlorsilanen aus, die aus Alkylhalogeniden und einer SiCu-Verbindung hergestellt werden



Bei der nachfolgenden Hydrolyse entstehen Silanole R_3SiOH , Silandiole $R_2Si(OH)_2$ und Silantriole $RSi(OH)_3$, die spontan kondensieren und dabei als End-, Ketten- und Verzweigungsglieder fungieren.



Durch Vorgabe geeigneter Verhältnisse wird der Polymerisationsgrad eingestellt. Dadurch entstehen Stoffe, die von dünnen Flüssigkeiten über Öle und

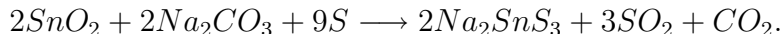
Fette zu festen Polymeren reichen. Silicone haben eine grosse Zahl interessanter Eigenschaften wie Beständigkeit gegen hohe und tiefe Temperaturen, gegen Oxidation und Wettereinflüsse. Sie sind elektrisch isolierend und physiologisch indifferent.

6.4.8 Andere Chalkogenide von Si, Ge und Sn

SiO ist polymer und kann durch Abscheidung aus der Gasphase erhalten werden. Bei tiefen Temperaturen disproportioniert es wieder.



In SiS_2 ist Silicium tetraedrisch umgeben. Die $SiS_{4/2}$ bilden eine Kettenstruktur. GeO ist beständiger als SiO . Das gilt ebenfalls für GeS . GeO_2 kristallisiert mit der Rutilstruktur, wandelt sich aber oberhalb von 1000°C in die β -Cristobalitstruktur um. SnO ist schwarz und in trockener Form sehr beständig, aber nicht thermisch stabil. Es reagiert amphoter. Auch das gemischtvalente Oxid, Sn_3O_4 , ist bekannt. Zinnstein, SnO_2 , hat die Rutilstruktur; es ist sowohl in Säuren als auch in Laugen unlöslich. Man löst es mit Hilfe des Freiburger Aufschlusses



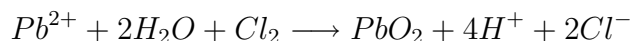
Das Thiostannat ist löslich. Man kann es auch aus Sn_2 und Na_2S herstellen. SnO und SnO_2 sind in starken Alkalien löslich und bilden Hydroxostannate(II), z.B. $Na_4[Sn_4O(OH)_{10}]$ bzw. Hydroxostannate(IV) $Na_2[Sn(OH)_6]$. Die freien Hydroxide $Sn(OH)_2$ und $Sn(OH)_4$ sind bisher nicht bekannt.



Amphoterie von Zinn(II)-hydroxid
Darstellung von Zinnsulfiden
Maskierung einer Sn(IV)-Lösung mittels Oxalat

6.4.9 Bleiverbindungen

PbO_2 kristallisiert mit Rutilstruktur. Es kann nur mit starken Oxidationsmitteln



Redoxsystem Pb(II) / Pb(IV)

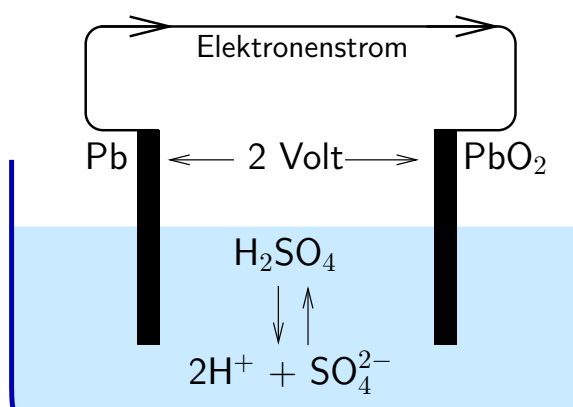
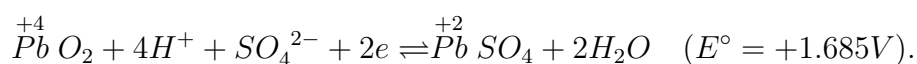
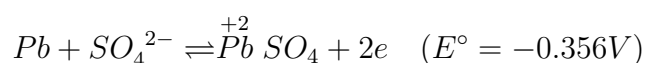


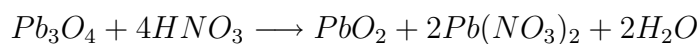
Abbildung 47: Schema des Bleiakкумуляtors

oder durch anodische Oxidation dargestellt werden, z.B. im Bleiakкумуляtor



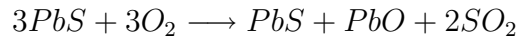
Elektrolyse einer wässrigen Bleiacetatlösung “Bleibaum”

Etwa 20 bis 25% der Energie gehen bei den Lade-Entladungsvorgängen verloren. Die gemischtvalente Mennige, Pb_3O_4 , ist orangerot und kann aus PbO durch Luftoxidation bei $500^\circ C$ hergestellt werden. Sie muss als $Pb_2[PbO_4]$ formuliert werden und reagiert entsprechend



PbO ist polymorph und tritt in einer roten und einer gelben Form auf. Das rote PbO ist unter Normalbedingungen stabil. In starken, konzentrierten Basen entstehen lösliche Hydroxoplumbate(II) mit dem Anion $Pb(OH)_3^-$. Reines $Pb(OH)_2$ ist bisher nicht bekannt. Blei(II)-halogenide und Blei(II)-Sulfat sind schwerlöslich, können aber unter Komplexbildung mit Halogenidionen ($[PbCl_3]^-$, $[PbCl_4]^{2-}$) bzw. mit starken Säuren gelöst werden ($Pb(HSO_4)^+$). Bleiglanz ist die natürlich vorkommende Form von PbS , aus der heute Blei

gewonnen wird. Man verwendet das **Röstreduktionsverfahren**, bei dem das Bleisulfid partiell oxidiert wird:



und



Das so erhaltene *Werkblei* wird elektrolytisch gereinigt.

Bleiacetat, $Pb(CH_3COO)_2$, wurde im Mittelalter zum Süssen von Wein benutzt. **Es ist sehr giftig.**

6.5 Anwendungen

Cyanide werden z.T. massiv in der Cyanidlaugerei zur Gewinnung von Silber und Gold aus Erzen eingesetzt (Problematik der giftigen Abraumhalden).

Quarz findet sich als Schwingquarz in Uhren und in Thermoschock-resistenten Quarzgläsern. Ausserdem enthalten einige Schmucksteine SiO_2 .

Talk: Papierindustrie (Füllstoff, Pigment), Lacke, Kunststoffe, Kosmetika.

Glimmer sind gute feuerbeständige Isoliermaterialien.

Kaolinit, $Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$ findet weite Anwendung in der Keramik- und in der Papierindustrie sowie als Füllstoff für Gummi und Kunststoffe (Abriebfestigkeit).

Silicone werden heute in vielen Lebensbereichen eingesetzt.

SiC ist ein gutes Schleifmittel und ein Hochtemperaturleiter.

Germanium ist zu teuer für praktisch alle grosstechnischen Anwendungen.

Goldglänzendes SnS_2 wird zum Bronzieren verwandt.

Das sogenannte basische $PbCO_3$, $(PbCO_3)_2(Pb(OH)_2)$, ist das schönste Weisspigment (Bleiweiss).

Bleichromate, $PbCrO_4$ und $(PbO)(PbCrO_4)$, werden als Chromgelb und Chromrot als Malerfarben eingesetzt.

PbO_2 und $PbSO_4$ sind die wichtigsten Bestandteile der Bleibatterie.

Bleilager- und Letternmetall (Pb mit etwas Sb und Sn). Blei hat leider auch in Geschossen gewünschte Eigenschaften.

Tabelle 10: Bindungsenergien pro Atom von C und N im Vergleich

Bindung	Bindungsenergie /Atom [$kJmol^{-1}$]	Bindung	Bindungsenergie /Atom [$kJmol^{-1}$]
C–C	48	N–N	80
C=C	299	N=N	210
C≡C	391	N≡N	473

7 Elemente der Pnictidgruppe – E15

Die Elemente der Gruppe 15 und ihre Verbindungen sind geprägt von einer grossen Vielfalt möglicher Oxidationsstufen und Bindungsarten.

Die Elektronenkonfiguration der Elemente, s^2p^3 , erlaubt Oxidationszahlen von **-3**, -1, 0, +1, **+3** und **+5** (vgl. Paulischer Lückensatz).

Stickstoff nimmt wieder eine Sonderstellung ein. Seine Bindungsenergie ist am grössten und auch im Vergleich mit C–C–Bindungen sehr gross:

Durch das Bilden der π –Bindungen ist das N_2 –Molekül besonders stabil.

Während bei N, P, As und Sb die Oxidationsstufe +5 häufig auftritt, ist sie bei Bismut selten und schwer zu erreichen.

Die Stabilität von E^{-3} nimmt zum Bismut hin zu.

Die Elektronenaffinität der E15 ist wegen der besonderen Elektronenkonfiguration praktisch gleich null.

Von Stickstoff gibt es keine metallische Modifikation, wohl aber von den anderen Elementen. Stickstoff und Phosphor sind für biologische Systeme sehr wichtige Elemente.

7.1 Nachweise

Stickstoff kann über den Ammoniak, NH_3 , nachgewiesen werden.

Elementares N_2 reagiert mit vielen Metallen zu Nitriden,

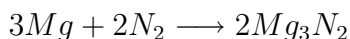
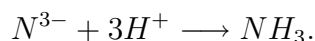


Tabelle 11: Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Stickstoffgruppenenelemente

	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismut
Rel. Atommasse	14,0067	30,97376	74,9216	121,75	208,9804
Farbe im nichtmetallischen Zustand	farblos	farblos	gelb	gelb	–
Farbe im metallischen Zustand	–	schwarz	stahlgrau	silberweiss	silberweiss
Dichte (g/cm ³)	1,0265*	1,8232*	5,72*	6,69*	9,80
Schmelzpunkt in °C	-209,99	+44,2*	817*	630,5	271,0
Siedepunkt in °C	-195,82	280,5	616 (subl.)	1635	1580
Atomradius (Å)	0,70	1,10	1,21	1,41,	1,46
Ionenradius (Å) (E ³⁻)	1,71	2,12	2,22	2,45	2,5
Ionenradius (Å) (E ³⁺)	–	–	0,58	0,76	0,96
Elektronegativität	3,07	2,06	2,20	1,82	1,67
Elektronenaffinität (eV)	-0,32	0,62	0,65	0,6	≥ 0,7
Normalpotenzial EH ₃ /E° (sauer)(V)	+0,27	-0,063	-0,607	-0,510 < -0,8	
Normalpotenzial E°/E(III) (sauer)	+1,45	-0,502	+0,2476	+0,212	+0,320
Normalpotenzial E(III)/E(V) (sauer)	+0,94	-0,276	+0,560	+0,581	+ 2,07
Dissoziationsenergie $\frac{1}{n}E_n \rightarrow E$ (kJ/mol)	473,02	314,8	302,7	262,5	207,2
1. Ionisierungsenergie der Atome (eV)	14,54	11,0	9,81	8,639	7,287
pK ₁ -Wert der E(III)-säuren	3,29	2,00	9,23	11,0	–
pK ₂ -Wert der E(V)-säuren	-1,44	2,161	2,19	2,55	–
T _c amorph → kristallin	–	≈ 450°C	≈ 270°C	≈ 0°C	–
Bildungsenthalpie EH ₃ (kJ/mol)	-46,14	+ 5,4	+66,49	+145,2	+278
Bildungsenthalpie E ₂ O ₃ (kJ/mol)	+83,77	-820,6	-657,4	-721,0	-574,3
Bildungsenthalpie ECl ₃ (kJ/mol)	-229,0	-319	-305	-382,4	-379,4
Metallischer Charakter		→	nimmt zu		
Affinität zu elektropositiven Elementen		→	nimmt ab		
Affinität zu elektronegativen Elementen		→	nimmt zu		
Basecharakter der Oxide		→	nimmt zu		
Salzcharakter der Halogenide		→	nimmt zu		

* fester N₂ bei -253°C ; weisser P₄; graues As; Sb

die sich mit protischen Lösungsmitteln weiter zu NH_3 umsetzen



NH_3 zeigt einen typischen Geruch und wegen seines alkalischen Charakters mit feuchtem Indikator einen pH -Wert im basischen Bereich.

Aus Lösungen, die NH_3 , NH_4OH bzw. Ammoniumsalze enthalten, kann NH_3 durch schwerer flüchtige Basen ($NaOH$, etc.) ausgetrieben, und mit HCl -Dampf nachgewiesen werden (weisse Nebel).

Nesslers Reagenz, $K_2[HgI_2]$, reagiert unter Braunfärbung ($[Hg_2N]I$). Die sehr empfindliche Reaktion kann zum Nachweis im Trinkwasser benutzt werden.



Nachweis von Ammoniak

Aus Nitraten und Nitriten kann NH_3 durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff erzeugt werden.

Phosphor kann über seine Phosphate mittels der Reaktion zu Molybdato-phosphat, $(NH_4)_3[PMo_{12}O_{48}]$, nachgewiesen werden (gelbe Farbe bzw. gelbe würfelförmige Kristalle).

Mit $MgCl_2$ und NH_4Cl fällt man sargdeckelartige Kristalle von $MgNH_4PO_4$. Arsen kann aus sauren Lösungen mit H_2S in Form gelber Sulfide, As_2S_3 und As_2S_5 , nachgewiesen werden.

$SnCl_2$ reduziert As^{+3} und As^{+5} zu As^0 (Braunfärbung).

Die Reaktion zum Magnesiumammoniumarsenat läuft wie beim Phosphat ab, aber mit $AgNO_3$ erfolgt Braunfärbung.

Mit H_2S fällt man einen orangefarbenen Niederschlag von Sb_2S_3 aus sauren Lösungen.

Sb^{+3} reduziert ebenso wie Sn^{+2} Molybdato-phosphate zu Molybdänblau.

Aus Bi^{+3} -Salzlösungen wird mit H_2S braun-schwarzes Bi_2S_3 und mit Alkalimetallphosphaten sehr schwer lösliches weisses $BiPO_4$ gefällt.

Mit KI fällt aus Lösung schwarzes BiI_3 , das im Überschuss als gelb-orangefarbiges Tetraiodobismutat, $[BiI_4]^-$, wieder in Lösung geht.



Heteropolysäuren des Siliciums und Phosphors
 Kristallwachstum Anorganischer Salze
 Die Marshsche Arsenprobe
 Vergleich der Reaktivität von As(III) und Sb(III)
 Reaktion von Bismutsalzen
 Reaktionen von Natriumarsenit und Arsenat

7.2 Vorkommen und Darstellungen

Alle E15 ausser Phosphor werden auch elementar in der Natur gefunden.
 N_2 ist mit ca. 78% der Hauptbestandteil der Luft.
 In gebundener Form tritt er in Nitraten (Chile, Meer) und in Eiweissen auf.

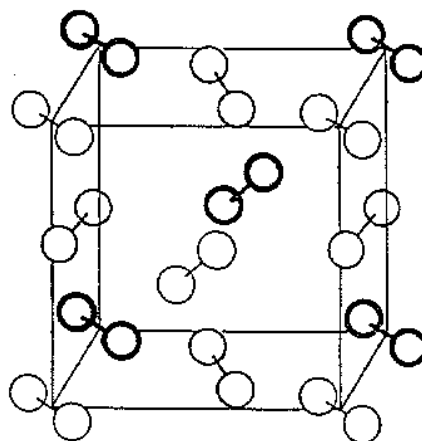
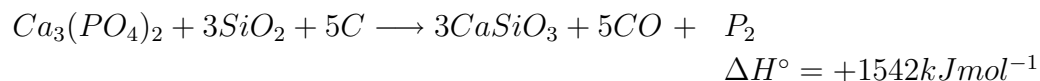


Abbildung 48: Struktur des festen Stickstoffs bei 20 K ($\alpha-N_2$)

Schwierig ist beim Stickstoff, aus dem Element Verbindungen zu erzeugen.
 Phosphor wird in Form von Phosphaten meist Apatit, $Ca_5(PO_4)(OH, F, I)$, gefunden.

Weisser Phosphor wird zu etwa 1 000 000 Jahrestonnen durch Reduktion mit Kohle hergestellt.



(P_2 dimerisiert beim Abkühlen zu P_4).



Selbstentzündung von feinverteiltem weissem Phosphor
 Verbrennung von weissem Phosphor durch Luftsauerstoff

Phosphor tritt in verschiedenen Modifikationen auf, von denen die unter Normalbedingungen stabile der schwarze Phosphor ist.

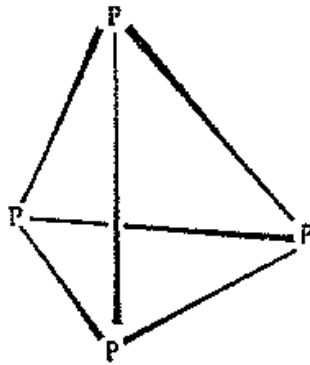


Abbildung 49: Struktur des weissen Phosphors

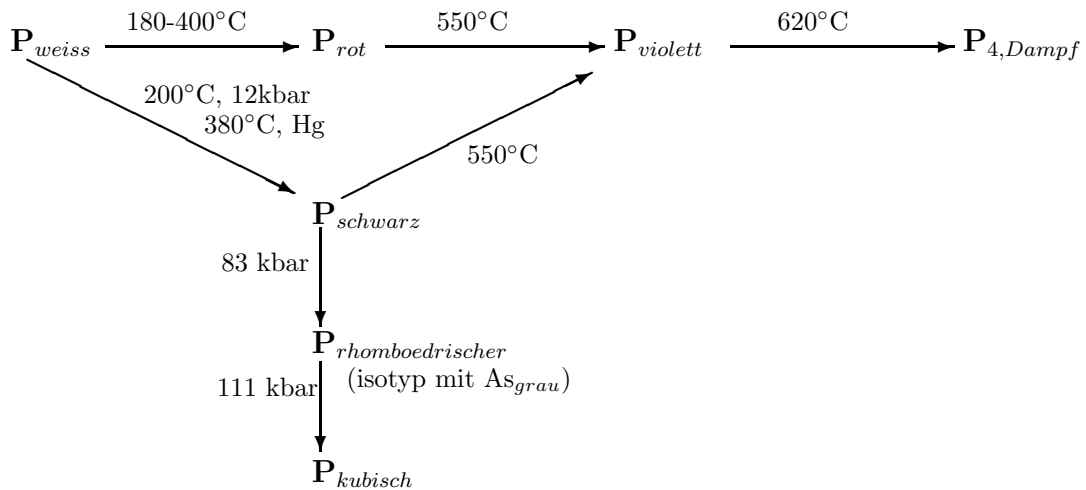


Abbildung 50: Modifikationen des Phosphors

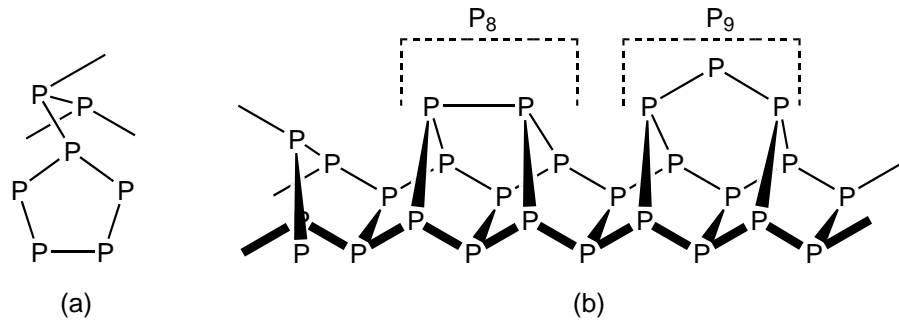


Abbildung 51: Struktur einer Röhre des violetten Phosphors:
 (a) von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen.

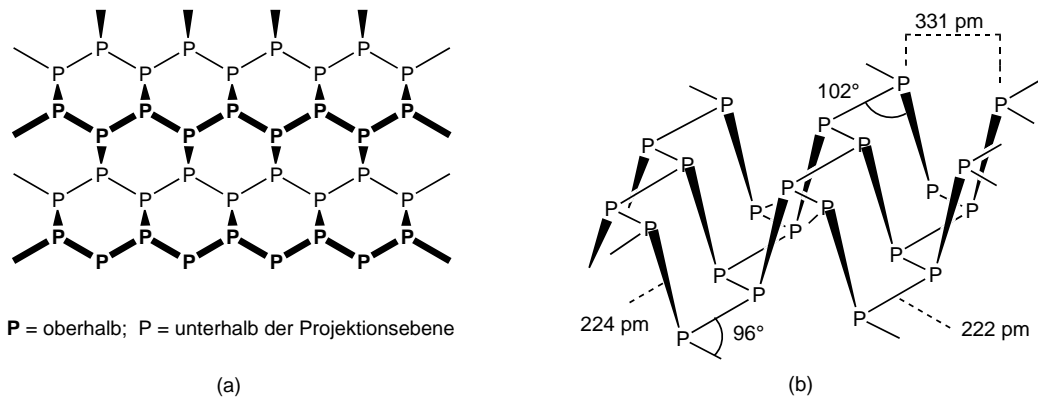
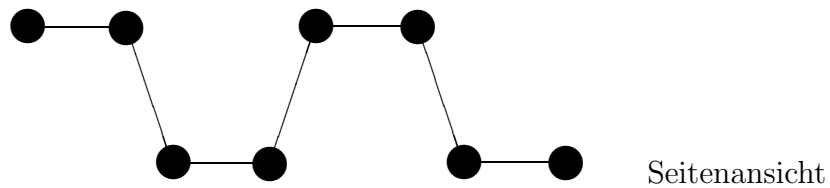
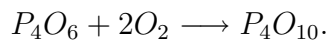


Abbildung 52: Struktur (Doppelschicht) des schwarzen Phosphors:
 (a) von oben, (b) von der Seite gesehen.

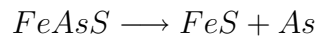


P_4 -Dampf leuchtet im Dunkeln. Diese Chemilumineszenz tritt bei der Oxidation auf



Arsen, Antimon und Bismut findet man in Form von binären und ternären Sulfiden wie Arsenkies $FeAsS$, Realgar As_4S_4 , Grauspießglanz Sb_2S_3 und

Bismutglanz Bi_2S_3 . Elementares Arsen kann durch Erhitzen von Arsenkies erhalten werden



Das graue Arsen ist die stabile Form von As. Es zeigt bei Glanz und Leitfähigkeit metallisches Verhalten.

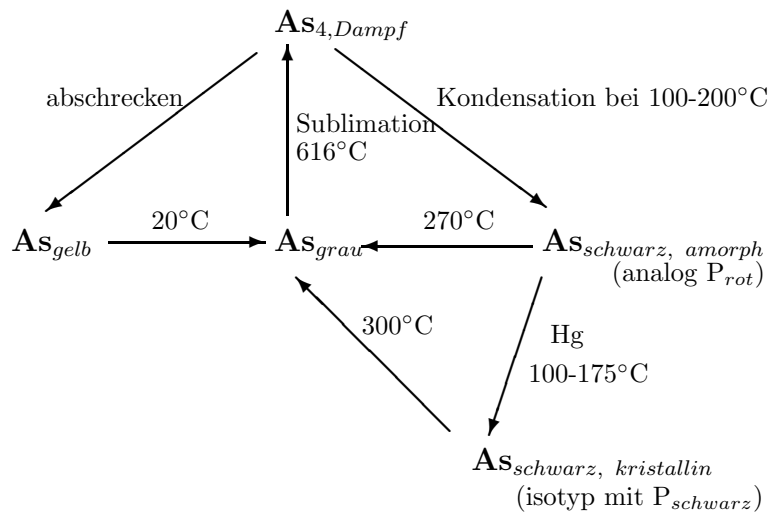


Abbildung 53: Modifikationen des Arsens

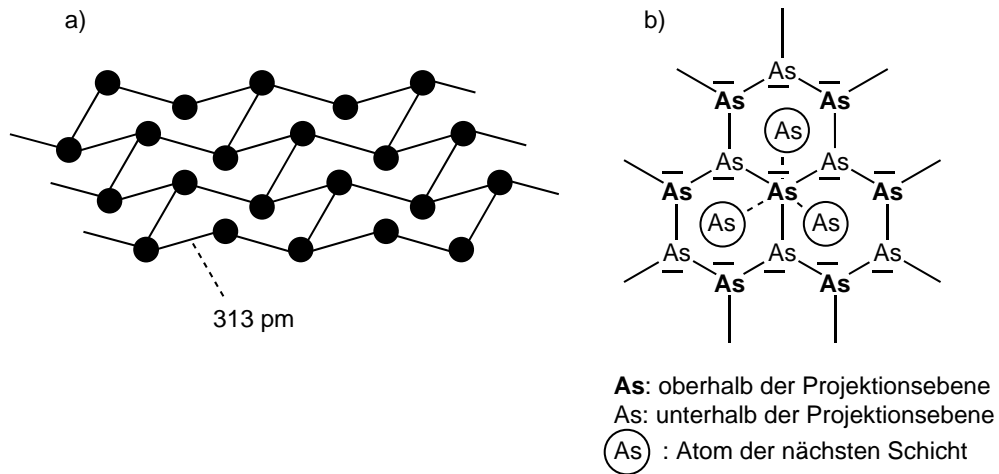
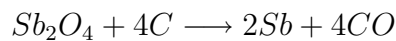
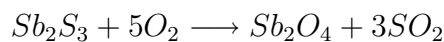


Abbildung 54: (a) Anordnung der Atome in einer Schicht des Gitters von grauem Arsen. In demselben Gittertyp kristallisieren rhomboedrischer Phosphor, graues Antimon und Bismuth.

(b) Strukturausschnitt einer Arsenschicht. Die Abstände zwischen den Schichten sind kleiner als die van der Waals-Abstände und es gibt schwache Bindungen auch zwischen den Schichten entsprechend der Mesomerie.

Sb und Bi können aus den Sulfiden durch Rösten und anschließende Reduktion der entstandenen Oxide mit Kohle erhalten werden



Die stabilen Formen von Sb und Bi heißen graues Antimon und metallisches Bismut und sind isotyp mit dem grauen Arsen.

Sb und Bi zeigen ebenso wie Ge und Ga eine Volumen-anomalie beim Schmelzen.

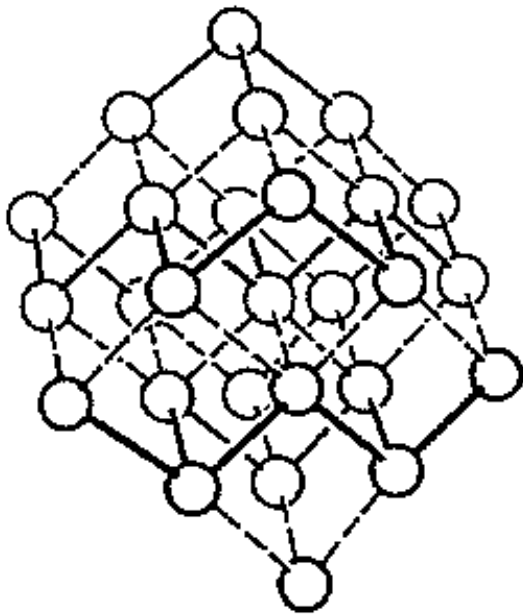


Abbildung 55: Einheitszelle des rhomboedrischen, flächenzentrierten α -Bismuths. Die kovalenten Bindungen zwischen den Schichten sind als durchgezogene, die Kontaktstellen als gestrichelte Linien dargestellt.

Mineralienbilder:

- Auripigment^a
- Antimonit

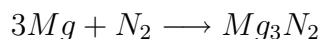
^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Auripig.htm>

7.3 Chemisches Verhalten von Stickstoff

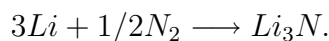
N_2 ist isoelektronisch zu CN^- , CO und zu NO^+ , bildet aber wesentlich schwächere N_2 -Komplexe, wie z.B. $[Ru(N_2)(NH_3)_5]Cl_2$.

Die Umsetzung von molekularem Stickstoff zu Verbindungen ist wegen der hohen Bindungsenergie 10 in N_2 schwierig; diese sogenannte *Stickstofffixierung* kann auf verschiedene Arten erfolgen:

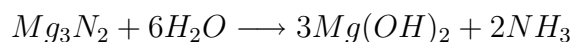
- Bildung von Metallnitriden, wie etwa



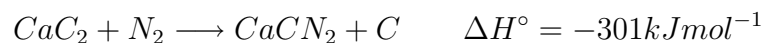
bzw.



Solche ionischen Nitride hydrolysieren unter Bildung von NH_3



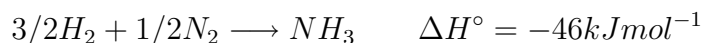
- Darstellung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff)



Auch hier liefert die Hydrolyse Ammoniak



- Nach dem **Haber-Bosch-Verfahren** werden heute etwa 10^8 Jahrestonnen NH_3 , vor allem für Düngezwecke, hergestellt:



Die Aktivierungsenergie von ca. $400kJmol^{-1}$ wird durch α -Eisen als Katalysator auf ca. $100kJmol^{-1}$ erniedrigt.

Arbeitsbedingungen : 200bar, 400°C .

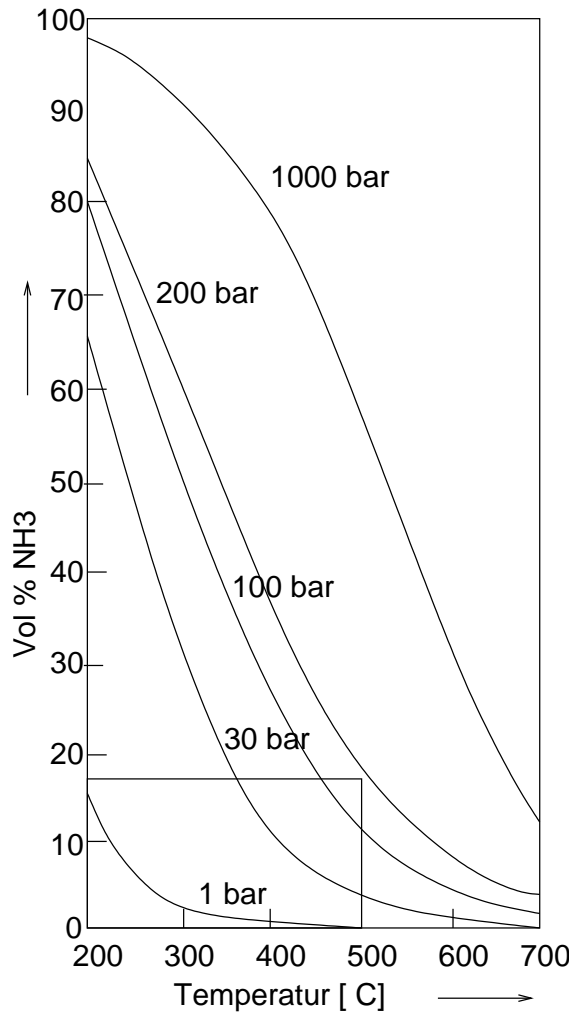


Abbildung 56: Abhängigkeit der Ammoniakausbeute und Temperatur bei der Synthese aus den Elementen

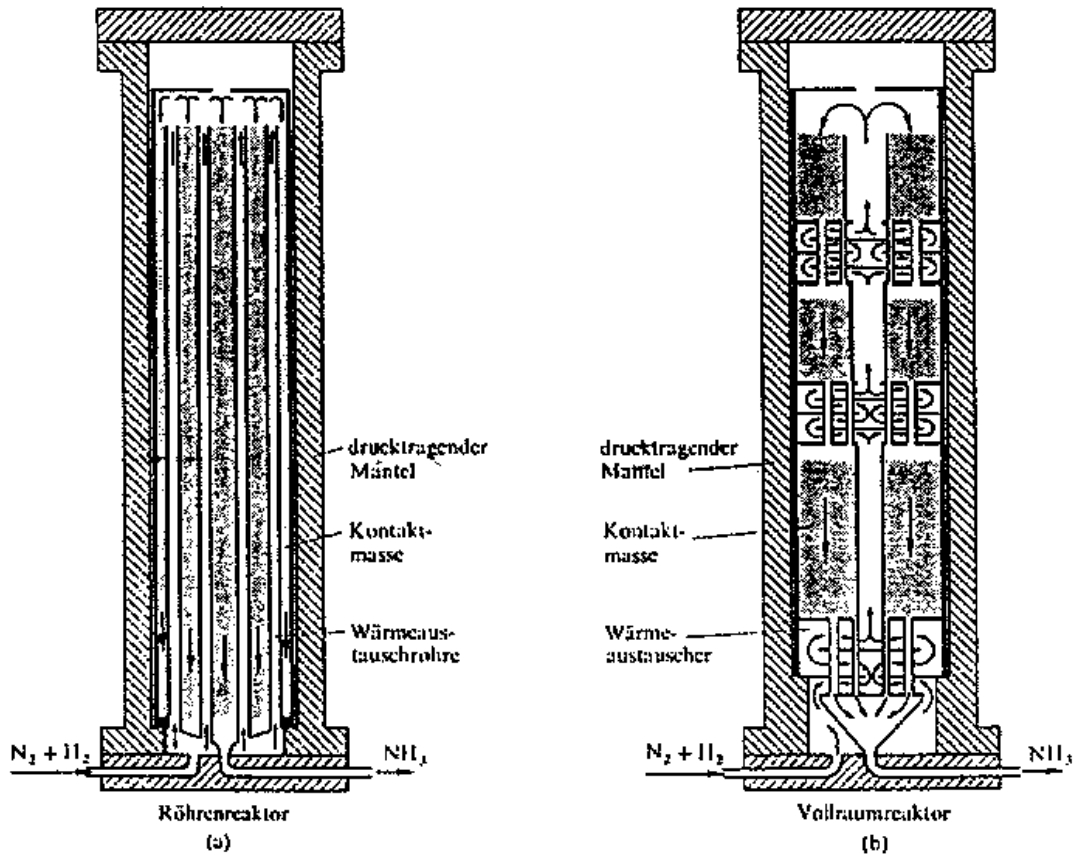


Abbildung 57: Kontaktöfen (schematisch) für die Ammoniak-Synthese.

In der ursprünglichen Haberschen Versuchsanlage (1908) wurde Osmium als Katalysator verwendet, das aber bereits 1910 durch einen von A. Mittasch entwickelten billigeren “promotierten” Eisenkatalysator ersetzt wurde, der bis heute in unveränderter Form in Gebrauch ist. Er wird durch Zusammenschmelzen von Fe_3O_4 oder Fe_2O_3 mit geringen Mengen Al_2O_3 , K_2O und CaO (= “Promotoren” von promovere (lat.) = befördern) hergestellt und nach dem Erstarren auf geeignete Körnung gebrochen. Der eigentliche Katalysator, das α -Eisen, wird hieraus durch Reduktion mit Wasserstoff bei $370-420^\circ C$ gewonnen. Al_2O_3 verhindert hierbei als “struktureller” Promotor das Zusammensintern der kleinen Eisenpartikel. K_2O , das etwa 20 - 50% der gebildeten Fe-Oberfläche bedeckt, wirkt demgegenüber als “elektronischer” Promotor (Erhöhung der spezifischen α -Fe-Aktivität auf rund das Doppelte). Die Rolle des CaO -Zusatzes besteht wohl in der Stabilisierung der Mikrostruktur des Katalysators.

- Knöllchenbakterien, die sogenannten Leguminosen, können bei Raumtemperatur N_2 in Aminosäuren überführen.

Im ersten Schritt erfolgt wahrscheinlich eine Bindung an Fe oder Mo im Enzym Nitrogenase.

7.3.1 N-H-Verbindungen

Ammoniak (Azan), NH_3 , riecht stechend, schmilzt bei $-78^\circ C$, siedet bei $-33^\circ C$ und reagiert mit H_2O zur Base NH_4OH ($pK_B=4.75$).

Das Molekül hat eine pyramidale Struktur ($\alpha = 107^\circ C$).

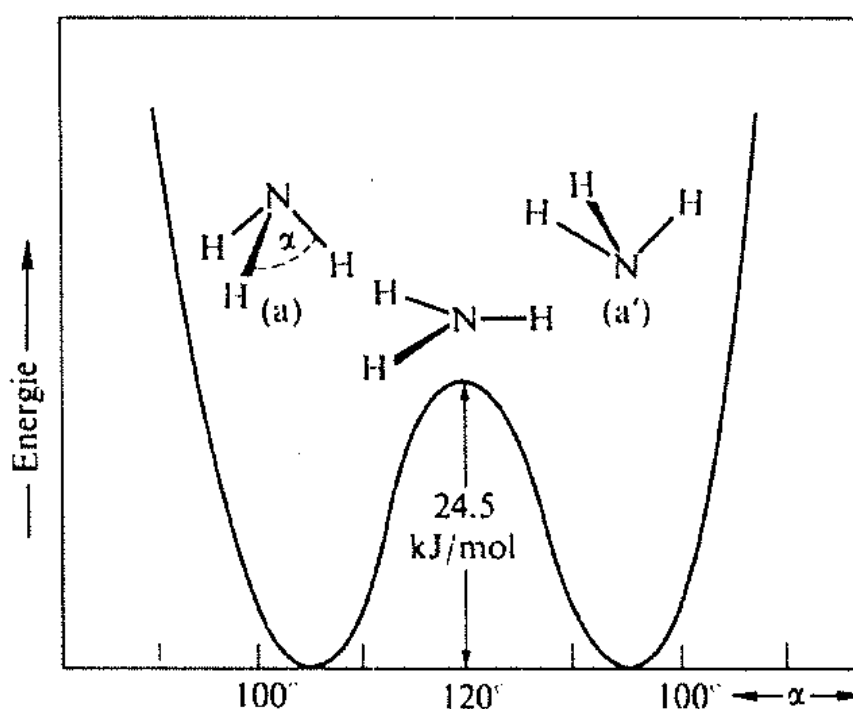


Abbildung 58: Energieprofil der NH_3 -Inversion

Ammoniak (Azan) kann autoprotolytisch mit sich selbst reagieren nach

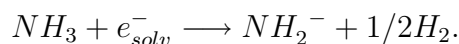


Beim Lösen von Metallen in flüssigem (Alkalimetalle) oder überkritischem NH_3 (viele andere Metalle)

können zunächst solvatisierte Elektronen stabilisiert werden



Bei nicht allzu tiefen Temperaturen erfolgt nach und nach Wasserstoffentwicklung

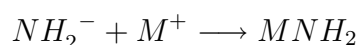


(Diese Reaktion ist in H_2O sehr schnell).

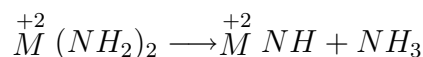


Verflüssigung von gasförmigem Ammoniak
Darstellung von Kaliumamid

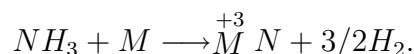
Die gebildeten Metallkationen können zu Amid- oder Imid-Verbindungen



und bei erhöhter Temperatur zu Imiden



bzw. schliesslich zu Nitriden umgesetzt werden



NH_3 löst sich mit 772:1 sehr gut in Wasser. Aus den Amid-, Imid- und Nitridanionen entsteht mit protischen Lösungsmitteln NH_3 . Die Wasserstoffverbindungen von Stickstoff werden allgemein wie folgt benannt

N_nH_m	Mono- ($n = 1$)	Di- ($n = 2$)	Tri- ($n = 3$)	Tetra- ($n = 4$)	Summen- formel
-azan	NH_3	N_2H_4	N_3H_5	N_4H_6	N_nH_{n+2}
-azen	NH	N_2H_2	N_3H_3	N_4H_4	N_nH_n
-azadien	-	-	N_3H	$(N_4H_2)^*$	N_nH_{n-2}

* Massenspektrometrisch nachgewiesen; Struktur unbekannt

Die Endungen **-an** und **-en** haben dieselbe Bedeutung wie bei Kohlenwasserstoffen.



Der Ammoniakspringbrunnen

Hydrazin (Diazan) kann u.a. durch Oxidation von Ammoniak erzeugt werden



Die metastabile, farblose Flüssigkeit raucht an Luft und verbrennt unter sehr grosser Wärmeentwicklung (Raketentreibstoff)



Wässrige Lösungen sind relativ stabil. Man kann es als Addukt der Schwefelsäure isolieren, $(N_2H_4)(H_2SO_4)$.

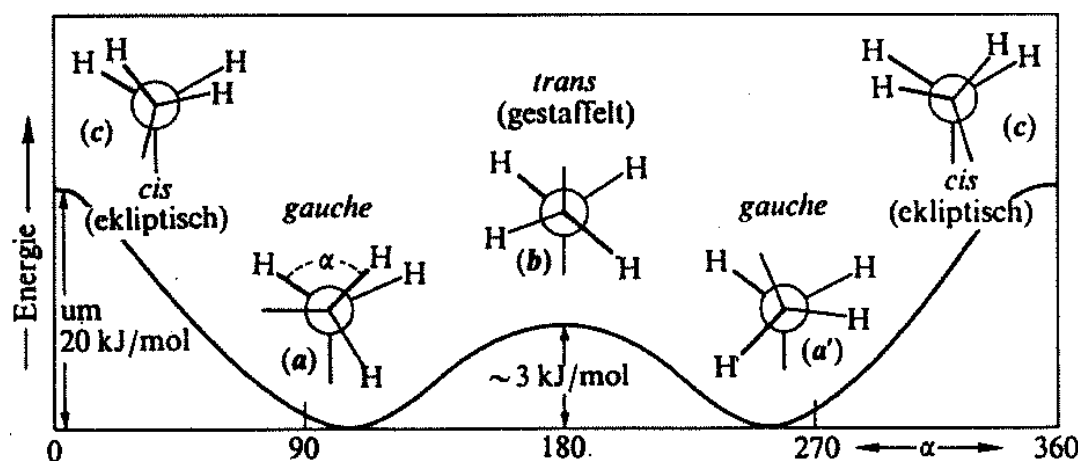


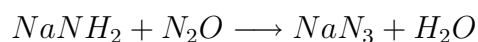
Abbildung 59: Cis-trans Energieschema für Hydrazin

Wird N_2 noch schwächer reduziert bzw. N_2H_4 leicht oxidiert

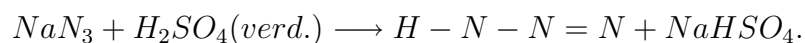


so erhält man *Diimin* (Diazen). Diimin ist die Muttersubstanz zu allen Azoverbindungen.

Stickstoffwasserstoffsäure, HN_3 , ist eine explosive Flüssigkeit, die man aus ihren Salzen, den *Aziden*, herstellen kann nach



und



Das Azidion ist symmetrisch aufgebaut. Die Azide sind i.d.R. sehr leicht

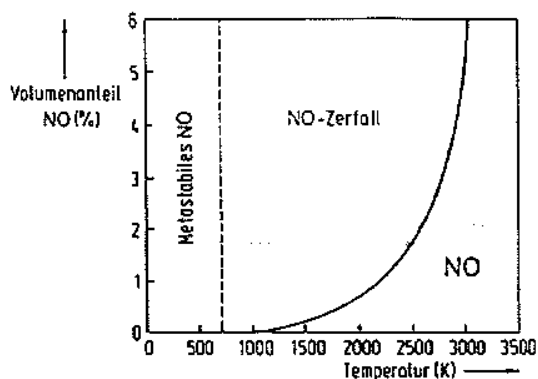
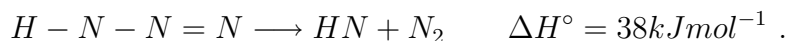


Abbildung 60: Volumenanteil NO in % beim Erhitzen von Luft ($4\text{N}_2 + \text{O}_2$). Nur bei hohen Temperaturen erfolgt Bildung von NO aus N_2 und O_2 . Unterhalb 400°C ist NO metastabil. Es erfolgt Zerfall in die Elemente.

explosiv! Durch Zersetzung von HN_3 entsteht *Nitren*



7.3.2 N-O-Verbindungen

Es gibt bisher sechs isolierbare Oxide des Stickstoffs:

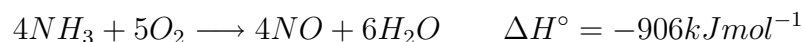
Oxidationszahl	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxide	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
		N_2O_2		N_2O_4	

Erst kürzlich wurde N_5O charakterisiert. Von diesen Oxiden ist nur N_2O_5 thermodynamisch stabil, alle anderen metastabil.

Das farblose NO und das braune NO_2 sind Radikale.

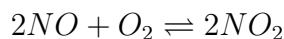
Beide sind giftig.

NO kann aus NH_3 nach dem *Ostwald-Verfahren* dargestellt werden.



Das entstandene NO muss abgeschreckt werden, weil es nur unterhalb von 400°C nicht spontan in die Elemente zerfällt.

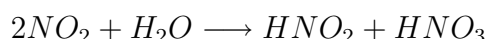
NO kann leicht zum Nitrosylkation, NO^+ , oxidiert werden, das wie die isoelektronischen Spezies CO und CN^- leicht Übergangsmetallkomplexe bildet, wie z.B. das Natrium-nitrosyl-prussiat, $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ (Natriumpentacyano-nitroso-ferrat(III)), oder einfache Salze mit typischen Anionen wie $\text{NO}[\text{ClO}_4]$ und $\text{NO}[\text{HSO}_4]$. Unterhalb von 600°C erfolgt spontan die Oxidation zu Stickstoffdioxid





Darstellung von N_2O_3
 Katalytische Oxidation von Ammoniak
 Nachweis von Stickstoffmonoxid
 Oxidation von NO durch Luftsauerstoff
 Gleichgewicht $NO_2 - N_2O_4$

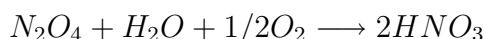
NO_2 ist das gemischte **Anhydrid** von Salpetriger und Salpetersäure



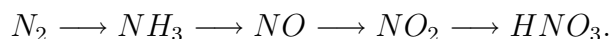
Auch NO_2^+ ist stabil und bildet als Kation Salze.

N_2O_5 ist das Anhydrid von Salpetersäure. Ein Gemisch von Stickstoffoxiden (“Stickoxide”) entsteht bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen mit Luft bei höheren Temperaturen (Automotor). Diese tragen zur Umweltbelastung und zur Ozonbildung in den unteren Schichten der Atmosphäre sehr stark bei.

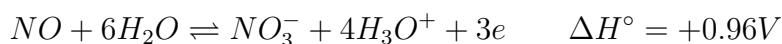
Salpetersäure ist ein grosstechnisch wichtiges Produkt, das durch Einleiten von N_2O_4 und O_2 in Wasser gewonnen wird



Der heute benutzte Weg zur HNO_3 -Darstellung geht vom Haber-Bosch-Verfahren aus:



HNO_3 ist ein starkes Oxidationsmittel und gibt sehr leicht Sauerstoff ab, was schon durch Lichteinfall bewirkt wird.

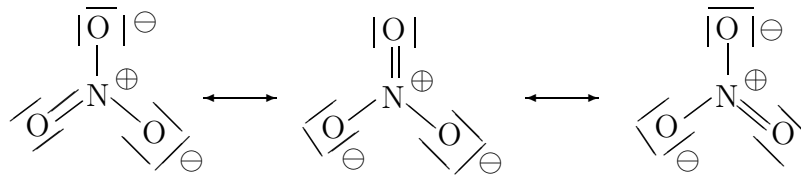


Deshalb bewahrt man HNO_3 in braunen Flaschen auf. Die wasserfreie Säure ist farblos.

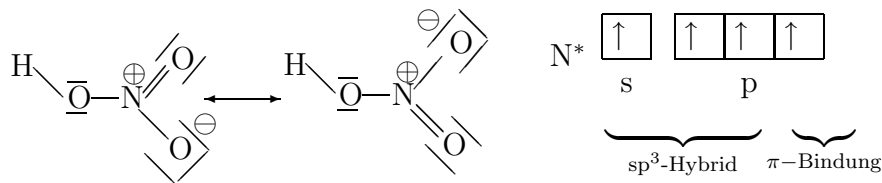
In wässriger Lösung erreicht man unter Normalbedingungen einen Massenanteil von maximal 69%. Diese Lösung ist i.d.R. gelb bis braunrot gefärbt durch NO_2



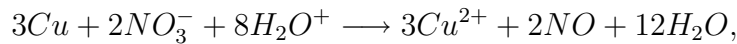
und sie siedet als Azeotrop bei $122^\circ C$. Das Nitration ist isoelektronisch zum Carbonation



und ebenso wie dieses durch Mesomerie gegenüber der Säure stabilisiert.



Die Salze der Salpetersäure heissen **Nitrate**. Sie sind i.d.R. leicht löslich in Wasser. Wegen ihrer oxidierenden Eigenschaften kann HNO_3 auch edle Metalle auflösen



ausser Al, Cr und Fe, die eine stabile Oxidschicht ausbilden,



Nitrat-Nachweis (Ringreaktion)
 Reaktion von Salpetersäure mit Metallen
 Darstellung von NO

und Gold und Platin, die aber mittels **Königswasser** gelöst werden können:



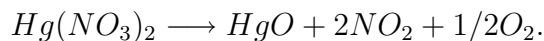
Dabei wirken sowohl oxidierende (atomares Chlor) als auch komplexierende Vorgänge (Chlorokomplexe) mit. Nitrate der Alkalimetalle geben beim Erhitzen direkt Sauerstoff ab



während von NH_4NO_3 Lachsgas entwickelt wird



Oberhalb von $300^\circ C$ zerfällt NH_4NO_3 explosionsartig! Schwermetallnitrate entwickeln unter ähnlichen Bedingungen NO_2 und Sauerstoff



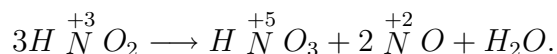


Darstellung von N_2O (Lachgas)

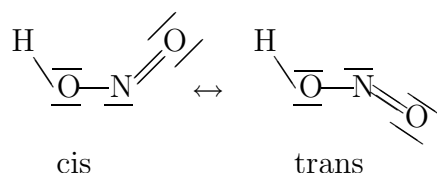
N_2O unterhält die Verbrennung eines Holzspans

Reaktion von N_2O mit CS_2 (Bellender Hund)

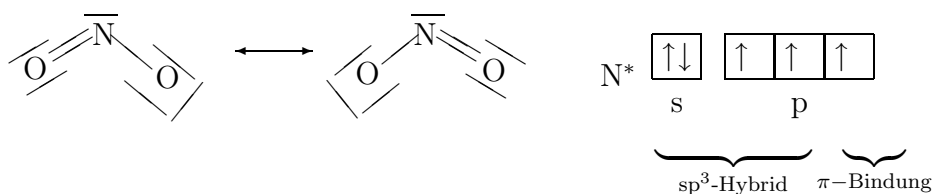
Salpetrige Säure ist eine nur mittelstarke Säure, die sich leicht zersetzt



Sie kann tatsächlich reduzierend und oxidierend wirken. Die freie Säure kann in der *cis*- bzw. in der *trans*-Form auftreten



Die Salze der Salpetrigen Säure heissen **Nitrite** und sind relativ beständig. Das Nitrition ist isoelektronisch zu Ozon

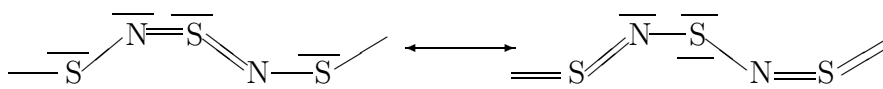


7.3.3 Schwefelverbindungen

Die $N-S$ -Bindung ist im wesentlichen kovalent. S_2N_2 und S_4N_4 sind wenig beständig und thermodynamisch metastabil



Polyschwefel-polyinitrid ist ein diamagnetischer metallischer Leiter,



der als anorganisches Polymer beachtliches Interesse gefunden hat.

7.3.4 Halogenverbindungen

Die Halogenverbindungen können aus den Wasserstoffverbindungen hergeleitet werden ($H \rightarrow X$). Bis auf NF_3 sind alle sehr reaktionsfähig bis explosiv.

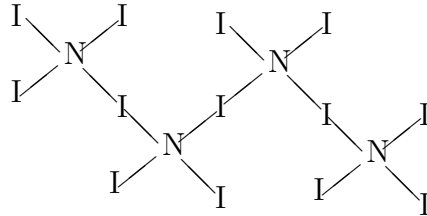


Elektrolytische Darstellung von Stickstoff(III)-chlorid

Tabelle 12: Binäre Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
NX_3 Stickstofftrihalogenide $\begin{array}{c} \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \\ \\ X \end{array}$	NF_3 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -125 \text{ kJ/mol}$	NCl_3 gelbes, explosives Öl $\Delta H_B^\circ = +229 \text{ kJ/mol}$	NBr_3 rote, explosive Kristalle	$NI_3 \cdot NH_3$ schwarze, explosive Kristalle
N_2X_4 Distickstofftetrahalogenide $X_2\bar{N} - \bar{N}X_2$ (<i>gauche-</i> und <i>trans-</i> Form)	N_2F_4 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -7 \text{ kJ/mol}$	–	–	–
N_2X_2 Distickstoffdihalogenide $\begin{array}{c} \bar{N} = \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \quad \textit{trans} \\ \bar{N} = \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \quad \textit{cis} \end{array}$	$\textit{trans-N}_2F_2$ farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = +82 \text{ kJ/mol}$ $\textit{cis-N}_2F_2$ farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = +69 \text{ kJ/mol}$			
N_3X Halogenazide $\begin{array}{c} \bar{N} - \bar{N} \equiv \bar{N} \\ \\ X \end{array}$	N_3F grünelbes Gas	N_3Cl farbloses Gas, explosiv	N_3Br orangefarbene Flüssigkeit, explosiv	N_3I farbloser Feststoff, explosiv

NBr_3 und NI_3 sind polymere Feststoffe



Die gemischten Sauerstoffverbindungen, die Nitrosylhalogenide, NOX , und die Nitrylhalogenide, NO_2X , leiten sich von der Salpetrigen bzw. der Salpetersäure her.

7.4 Verbindungen von P, As, Sb und Bi

Die Tendenz zu Doppelbindungen ist bei den schwereren Elementen wieder deutlich schwächer ausgeprägt. Doppelbindungen zu Sauerstoff, $E=O$, sind aber keineswegs selten.

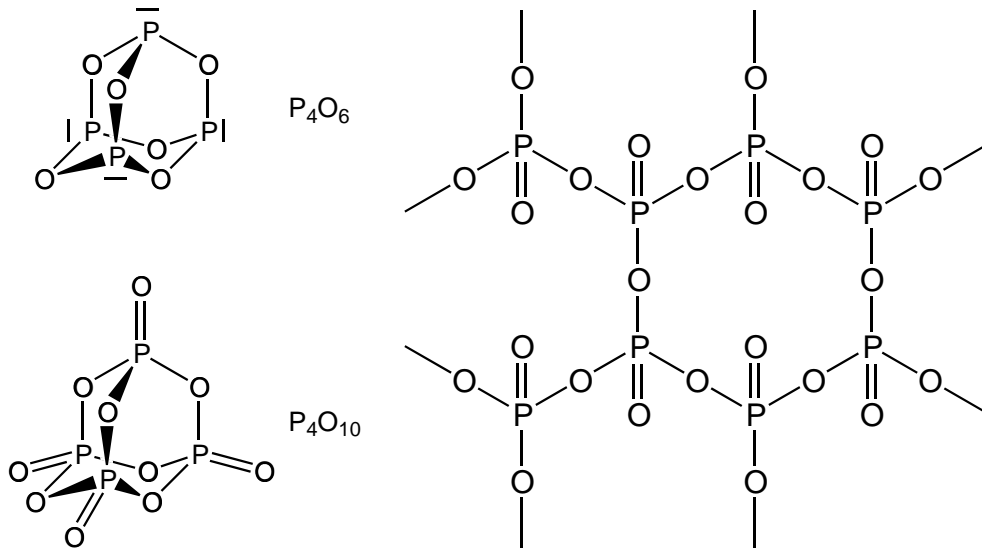
7.4.1 Chalkogenide

Für die Oxide ist die reichhaltigste Chemie bei Phosphor zu finden

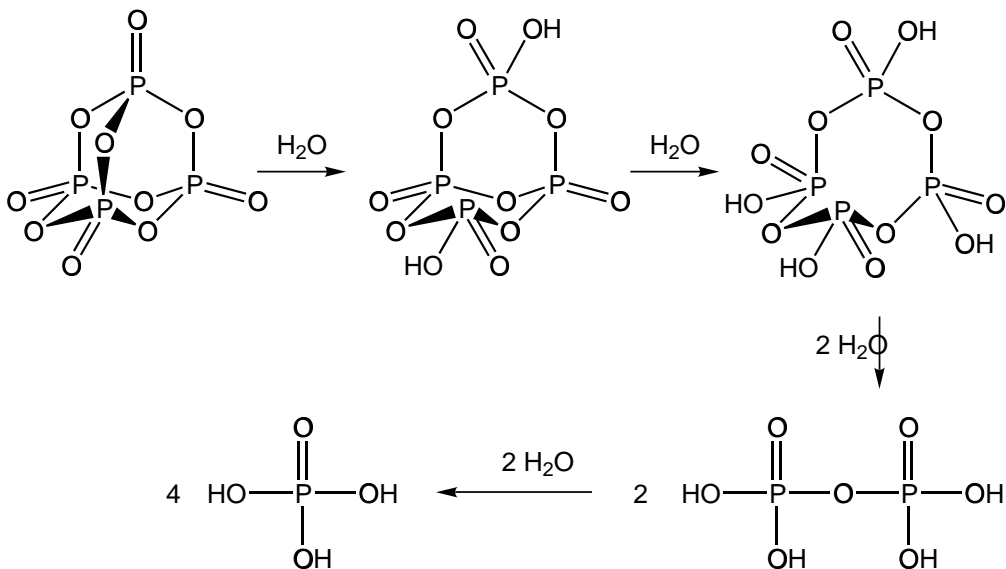
Element	E_4O_6	E_4O_7	E_4O_8	E_4O_9	E_4O_{10}
Phosphor	•	•	•	•	•
$\Delta H^\circ [kJmol^{-1}]$	-1641				-2986
Arsen	•		•		•
$\Delta H^\circ [kJmol^{-1}]$	-1314				
Antimon	•		•		•
Bismut	•				

• = existiert

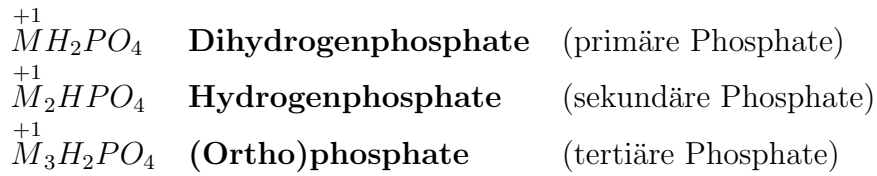
Viele dieser Oxide können in monomerer und in polymerer Form auftreten.



P_4O_{10} ist eine der hygroskopischsten Substanzen, die man kennt. Das Endprodukt der Reaktion mit Wasser ist Orthophosphorsäure, die über viele Zwischenstufen aus P_4O_{10} entsteht:

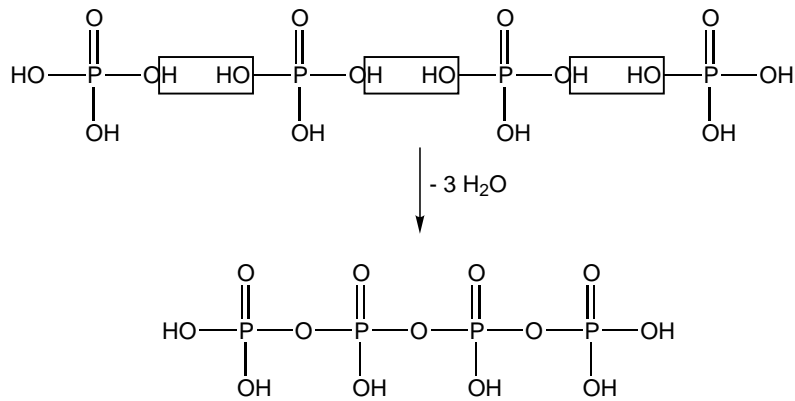


Auf diesem Wege bilden sich intermediär sehr viskose Metaphosphorsäuren als Zwischenprodukte. Auch konzentrierte H_3PO_4 ist sirupös. Da H_3PO_4 dreibasig ist, gibt es drei Reihen von Salzen



Fällung von Phosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert

Vernetzungen können durch H-Brücken und durch P-O-P-Brücken entstehen.



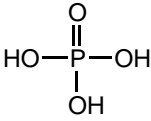
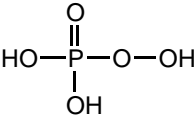
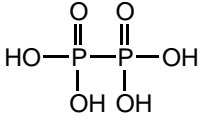
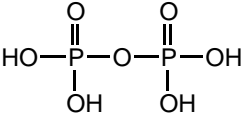
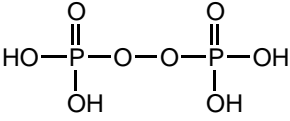
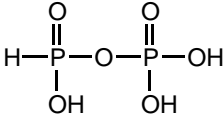
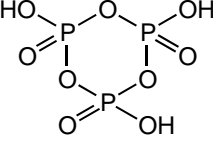
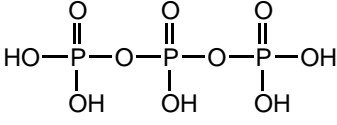
Durch Kondensationsreaktionen können solche intermolekularen Vernetzungen erhalten werden, bei denen immer nur Eckenverknüpfungen der PO_4 -Tetraeder auftreten.

Die folgende Tabelle gibt eine Übersicht über die vielfältigen Sauerstoffsäuren des Phosphors.

Tabelle 13: Sauerstoffsäuren des Phosphors (Oxidationszahlen +1–+3)

Ox.-zahl	+1	+2	+3
H_3PO_n Monophosphorsäuren	$H_2PH_2O_2$ Phosphinsäure $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\ \\ \text{H} \end{array}$		H_2PHO_3 Phosphonsäure $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$
$H_4P_2O_n$ Diphosphorsäuren		$H_2P_2H_2O_4$ Hypodiphosphonsäure $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$H_2P_2H_2O_5$ Diphosphonsäure $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{H} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$ $H_3P_2HO_5$ Diphosphor-(II,IV)-säure $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

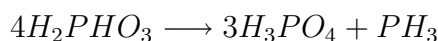
Tabelle 14: Sauerstoffsäuren des Phosphors (Oxidationszahlen +4–+6)

Ox.-zahl	+4	+5	+5
H_3PO_n Monophosphorsäuren		H_3PO_4 Phosphorsäure 	H_3PO_5 Peroxophosphorsäure 
$H_4P_2O_n$ Diphosphorsäuren	$H_4P_2O_6$ Hypodiphosphorsäure 	$H_4P_2O_7$ Diphosphorsäure 	$H_4P_2O_8$ Peroxodiphosphorsäure 
	$H_3P_2HO_6$ Diphosphor (III,V)-säure 	<p style="text-align: center;">↓ Kondensation</p> $(HPO_3)_n$ Metaphosphorsäuren Ringe  Trimetaphosphorsäure	$H_{n+2}P_nO_{3n+1}$ Polyphosphorsäuren Ketten  Triphosphorsäure

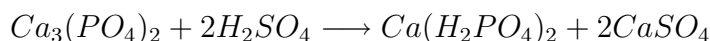
In wässriger Lösung dissoziiert die P-O-Bindung nicht und die P-H-Bindung ist nicht titrierbar. Phosphin- und Phosphonsäuren haben also eine geringere Basizität als aus ihrer Protonenzahl abzulesen ist. Diphosphorsäure, $H_4P_2O_7$, dagegen ist eine vierbasige Säure. Phosphinsäure erhält man durch Disproportionierung von P_4



Beim Erhitzen auf 130 bis 140°C disproportioniert sie zu Phosphonsäure, H_2PHO_3 . Phosphonsäure ist ein starkes Reduktionsmittel, mit dem z.B. Ag aus Ag^+ -Lösung gefällt werden kann. Weiteres Erhitzen führt bei 200°C zu Phosphorsäure



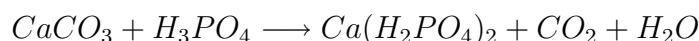
Phosphate werden extensiv zu Düngezwecken eingesetzt. Dazu muss das unlösliche $Ca_3(PO_4)_2$ aufgeschlossen werden.



Fast Zweidrittel der Weltproduktion an Schwefelsäure werden zur Herstellung dieses Produktgemisches eingesetzt, das *Superphosphat* heisst. Unter Einsatz von Phosphorsäure erhält man *Doppelsuperphosphat*

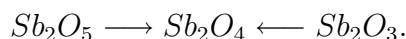


das auch mit Beimengungen von Carbonaten ein komplett lösliches Produkt ergibt



As_2O_3 , Arsenik, ist eine sehr giftige Verbindung (0.1g wirken auf den Menschen letal), die mit Wasser Arsenige Säure, H_3AsO_3 , bildet. Der Energieunterschied zwischen der molekularen und der polymeren Form von As_2O_3 ist sehr klein. Reduktionsmittel wie Sn^{2+} fällen elementares Arsen aus wässriger H_3AsO_3 -Lösung. Mit Iod tritt Oxidation zur Arsensäure, H_3AsO_4 , auf. In HCO_3^- -gepufferter Lösung kann Arsen quantitativ über iodometrische Titration bestimmt werden. Auch Sb_2O_3 tritt dimorph in mono- und in polymerer Form auf. Im basischen Medium entstehen Antimonate(III) wie $NaSbO_2$ und im sauren Antimon(III)-Salze wie $Sb(NO_3)_3$ (Amphoterie).

Bei Einwirkung starker Oxidationsmittel erhält man Sb_2O_5 , das ebenso wie Sb_2O_3 bei 800°C zum gemischtvalenten Oxid übergeht



Bi_2O_3 ist selbst basisch und löst sich nicht in starken Basen, sondern fällt aus. In starken Säuren bilden sich Salze wie $Bi(NO_3)_3$, die in Wasser zu basischen Salzen wie $BiONO_3$ hydrolysieren. Bi^{+5} kann nur schwer, aber z.B. in Form von Bismutaten(V) wie $KBiO_3$ und Na_3BiO_4 isoliert werden. Bei den **Schwefelverbindungen** findet man ähnliche Verhältnisse wie bei den Oxiden. Die Reichhaltigkeit der Verbindungen nimmt zum Bismut hin ab.

Binäre Sulfide der Art P_4S_n ($n=3 - 10$) sind beständige Verbindungen, in denen P^{+3} und P^{+5} auftreten kann mit einer entsprechenden Zahl endständiger Thionylgruppen.

Bei Arsen findet man vergleichbare Schwefelverbindungen; allerdings fehlen die Formen mit E=S -Doppelbindungen ($n=7,8,9$). Die frisch gefällten Sulfide, Sb_2S_3 und Sb_2S_5 , sind orangerote Substanzen, die sich ebenso wie die entsprechenden Arsenverbindungen mit Sulfidüberschuss zu Thioarsenaten bzw. Thioantimonaten lösen. Das braune Bi_2S_3 reagiert im Gegensatz zu den ersteren Sulfiden nicht sauer und bildet keine Thiobismutate.

7.4.2 Halogenide

Bei den Halogeniden sind Verbindungen der Art EX_2 , EX_3 und EX_5 bekannt.

In der Kristallstruktur von PX_5 ($X=\text{Cl}, \text{Br}$) findet man keine PX_5 -Moleküle sondern Ionen der Art $[PX_4]^+$ und $[PX_6]^-$.

Bei Arsen und Antimon treten solche Disproportionierungen ebenfalls auf. Eine ternäre Variante ist $[AsCl_4]^+[SbCl_6]^-$. Aus den Pentahalogeniden kann über die Zwischenstufe des Oxohalogenids POX_3 Phosphorsäure durch Hydrolyse mit Wasser dargestellt werden.



Reaktion von rotem Phosphor mit Brom

Die Trihalogenide hydrolysieren zur Phosphorsäure.

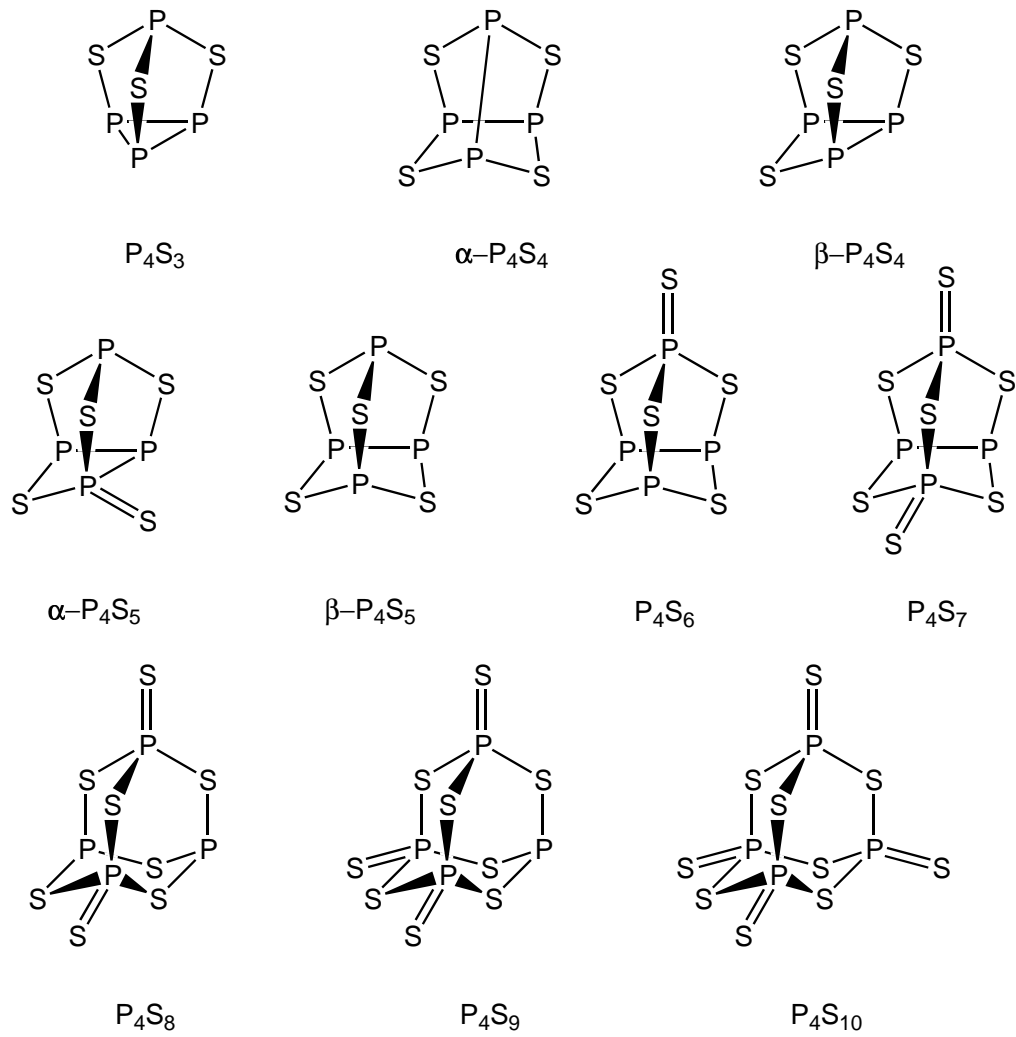


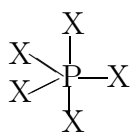
Abbildung 61: Struktur der Phosphorsulfide P_4S_n ($n=3 - 10$).

Tabelle 15: Halogenverbindungen des Phosphors

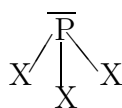
Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
Phosphorpenta- halogenide	farbloses Gas	farblose Kristalle	rotgelbe Kristalle	schwarze Kristalle
$PX_5 \Delta H_B^\circ$	1597kJ/mol			
Phosphortri- halogenide	farbloses Gas	farbloses Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit	rote Kristalle
$PX_3 \Delta H_B^\circ$	-946kJ/mol	-320kJ/mol	-199kJ/mol	-46kJ/mol
Phosphortetra- halogenide	farbloses Gas	farblose Flüssigkeit	–	hellrote Kristalle
$P_2X_4 \Delta H_B^\circ$		-44kJ/mol		-83kJ/mol

Die Beständigkeit der Phosphorhalogenide nimmt in Richtung I ab.
Es gibt ausserdem zahlreiche gemischte Halogenide, sowie Halogeniodide und Halogenidsulfide.

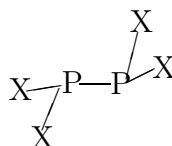
Struktur der Moleküle:



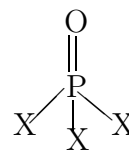
PX_5
trigonale
Bipyramide



PX_3
trigonale
Pyramide



P_2X_4
trans-Konformation
mit P-P-Einfach-
bindung



POX_3
verzerrtes
Tetraeder

Tabelle 16: Halogenverbindungen des Arsens

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
Arsentri-	farblose	farblose	farblose	rote
halogenise	Flüssigkeit	Flüssigkeit	Kristalle	Kristalle
AsX_3 (ΔH_B°)	-959 kJ/mol	-305 kJ/mol	-197 kJ/mol	-58 kJ/mol
Arsenpenta-	farbloses	Festkörper	–	–
halogenide	Gas	Zers. bei -50°C	–	–
AsX_5 (ΔH_B°)	-1238 kJ/mol			
Diarsentetra-	–	–	–	dunkelrote
halogenide				Kristalle
As_2X_4				

Erstaunlich scheint zunächst, dass es von As kein Pentabromid und kein Pentaiodid gibt.

Auch beim Antimon und beim Bismut treten diese EX_5 nicht mehr auf.

Von Bi^{+5} kennt man überhaupt nur das Fluorid.

Die stabilen EX_3 - und EX_5 -Verbindungen von As und Sb bilden in Halogenidlösungen leicht Komplexe der Art $[EX_4]^-$ und $[EX_6]^-$.

Die Fluoride AsF_5 und SbF_5 sind ungewöhnlich starke Oxidationsmittel, die sogar Sauerstoff in positive Oxidationsstufen bringen können.

7.5 Anwendungen

Nitrite werden in Pökelsalzen zur Lebensmittelkonservierung eingesetzt. (Bei Erhitzen mit Proteinen können sich leicht krebserzeugende Nitrosamine bilden).

Stickstoffdünger sind essentiell für das Pflanzenwachstum.

KNO_3 ist neben Schwefel und Kohle Bestandteil des ältesten Spreng- und Treibstoffes. Schwarzpulver wird leider nicht nur zu friedlichen Zwecken wie beim Feuerwerk und im Tiefbau angewandt.



Verpuffung von Nitrat mit Holzkohle

Niedermolekulare Polyphosphate, wie $Na_5P_3O_{10}$, wurden früher als Wasserenthärter eingesetzt; Calgon (Meta- und Polyphosphate).

Es gibt eine ganze Palette mehr (Kurzzeit-) oder weniger gut löslicher (Langzeitdünger) Phosphatdünger:

- $Ca(H_2PO_4)_2$;
- $(CaNaPO_4)_3(Ca_2SiO_4)$ (Rhemaniaphosphat);
- $(NH_4)_2(HPO_4)$, Harnstoff, KNO_3 (Hakaphos);
- $(NH_4)_2(HPO_4)$, $(NH_4)_2SO_4$, KNO_3 (Nitrophoska).

P_2O_5 wird als Trockenmittel eingesetzt.

Seltenerdphosphorverbindungen werden als Luminophore in Leuchtstoffröhren und Bildröhren verwandt.

Zinkphosphat ist ein wichtiges Korrosionsschutzmittel.

Ein Nachweis von Na^+ führt über die Bildung des schwerlöslichen $Na[Sb(OH)_6]$.

Sb_2S_5 findet in Zündholzköpfen Anwendung.

Einer der z.Z. attraktivsten Hochtemperatursupraleiter (HT_c -Supraleiter) enthält Bismut in gemischter Valenz.

Tabelle 17: Eigenschaften der Chalcogene

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	Polonium
	O	S	Se	Te	Po
Ordnungszahl Z	8	16	34	52	84
e-Konfiguration	$1s^2 2s^2 2p^4$	$[\text{Ne}] 3s^2 3p^4$	$[\text{Ar}] 3d^{10} 4s^2 4p^4$	$[\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^4$	$[\text{Xe}] 4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^4$
Ionisierungsenergie eV	13,6	10,4	9,8	9,0	8,4
Elektronegativität	3,5	2,4	2,5	2,0	1,8
Nichtmetallcharakter	Nichtmetalle		Halbmetalle		Metall
Affinität zu elektropos. Elem.			→	nimmt ab	
Affinität zu elektroneg. Elem.			→	nimmt zu	

8 Chalcogene – E16

Der Name Chalcogen bedeutet Erzbildner und deutet auf das vielfältige Auftreten dieser Elemente in der Erdkruste hin.

Zwischen Sauerstoff und Schwefel einerseits und Selen, Tellur und Polonium andererseits tritt die Trennlinie zwischen Metallen und Nichtmetallen deutlich hervor.

Sauerstoff ist das Element mit der zweitgrössten Elektronegativität nach Fluor. Es wird vor allem mit den Oxidationsstufen -2 und -1 gefunden.

Die Elemente S, Se und Te treten häufig als $\overset{-2}{X}$, $\overset{+4}{X}$ und $\overset{+6}{X}$ auf,

da sie einerseits schon eine relativ grosse Elektronegativität haben, andererseits aber von O, und den Halogenen noch oxidiert werden können.

SO_2 und SO_3 sind Säureanhydride und reagieren sauer. TeO_2 ist amphoter, Tellursäure, H_2TeO_4 , ist eine schwache Säure.

8.1 Nachweise

Tabelle 18: Erkennungsmerkmale der Chalcogene

	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur
Farbe	hellblau	gelb	rot/grau	braun
Schmelzpunkt in °C	-219	120 ^a	220 ^b	450
Siedepunkt in °C	-183	445	685	1390
Dissoziationsenergie ($X_2(g) \rightarrow 2 X$) in kJ/mol	499	430	308	225

^a monokliner Schwefel

^b graues Selen

Sauerstoff kann durch Entflammen eines glühenden Spans nachgewiesen werden.

Schwefel reagiert schon bei Raumtemperatur mit Fluor und Quecksilber, und bei leicht erhöhter Temperatur mit Metallen und Nichtmetallen. S^{2-} -Ionen werden über die charakteristischen Sulfidfällungen nachgewiesen, Sulfate als $BaSO_4$ -Fällung.



Kritische Temperatur von Kohlendioxid
Schwerlösliche Metallsulfide

8.2 Vorkommen und Darstellungen

Sauerstoff ist in der Erdkruste das häufigste Element und tritt in Form von Oxiden, Carbonaten, Silicaten, Sulfaten, u.v.a.m. auf. In der Luft hat es 21% Volumenanteil; dieser Anteil wird durch die chemischen Reaktionen der Biosphäre hervorgerufen.

Ein grosser Teil ist im Wasser (ca. $10^9 km^3$) gebunden. O_2 -Gas ist farb- und geruchlos; es löst sich in geringer Menge in Wasser (0.049 Vol.%). Die wichtigste Quelle für O_2 ist das Verflüssigen von Luft und die anschliessende fraktionierte Destillation (Lindeverfahren, 1905 - vergl. Abb. 62).

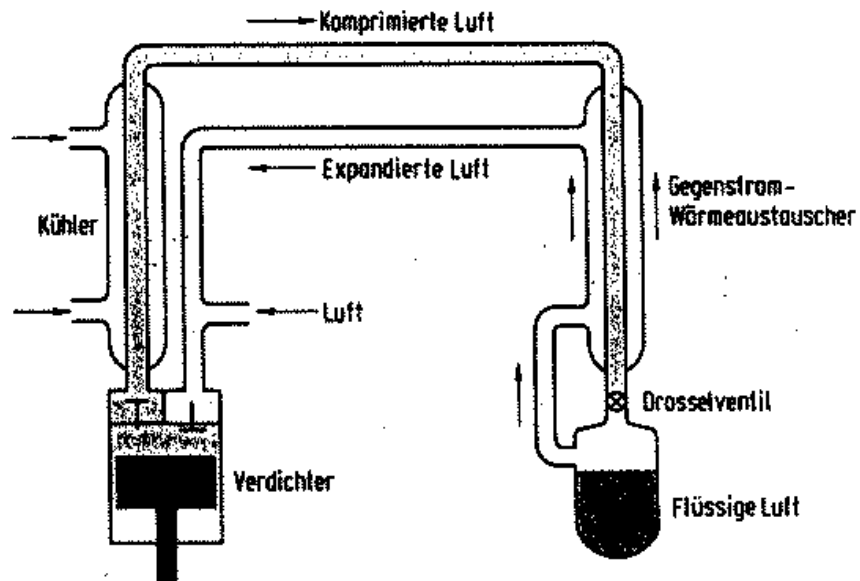


Abbildung 62: Schema der Luftverflüssigung nach Linde.

Angesaugte Luft wird im Verdichter auf ca. 200 bar komprimiert, dann im Kühler vorgekühlt. Mit dieser abgekühlten Luft wird im Gegenstrom-Wärmetauscher die nachkommende verdichtete Luft vorgekühlt. Die Temperatur sinkt immer mehr, bis schliesslich bei der Entspannung flüssige Luft entsteht. Bei Druckerniedrigung um 1 bar sinkt die Temperatur um etwa $1/4^{\circ}\text{C}$.

Dazu muss die Temperatur tiefer als die kritische Temperatur sein. ($T_k(\text{N}_2)=126\text{K}$, $T_k(\text{O}_2)=154\text{K}$) - s. Abb. 63.

Tabelle 19: Kritische Daten einiger Gase

	Kritischer Druck [at]	Kritische Temperatur [K]
Wasser	217,5	647,4
Kohlendioxid	72,9	304,2
Sauerstoff	50,8	154,4
Luft	37,2	132,5
Stickstoff	35	126,1
Wasserstoff	13	33,3
Helium	2,26	5,3

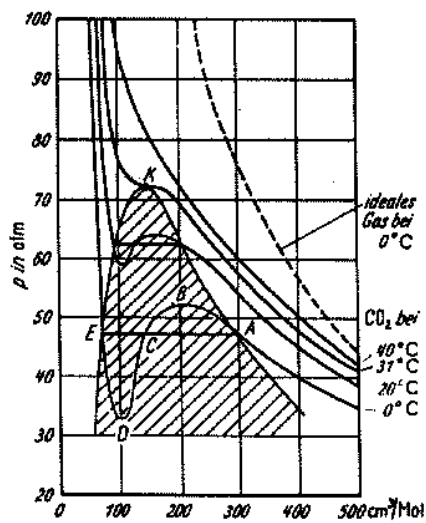


Abbildung 63: Die Isothermen für 1 mol (= 44 g) Kohlendioxid (CO₂)

Die Siedepunkte von N₂ und O₂ liegen bei -196°C und bei -183°C .

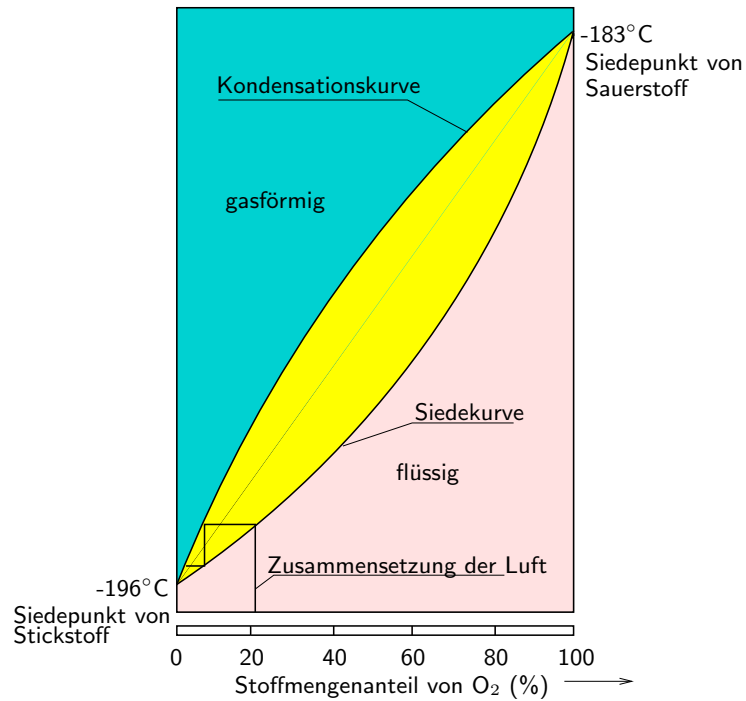
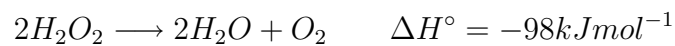
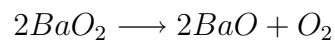


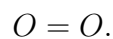
Abbildung 64: Fraktionierte Destillation flüssiger Luft.

Andere Verfahren sind Zersetzung von Peroxiden und Wasserelektrolyse



Katalyse des H_2O_2 -Zerfalls

Im O_2 -Molekül besteht eine Doppelbindung



Die Lewisnotation kann aber das paramagnetische Verhalten nicht erklären. Es müssen ungepaarte Elektronen vorhanden sein; man spricht von Triplett-sauerstoff $^3\text{O}_2$ (Abb. 65).

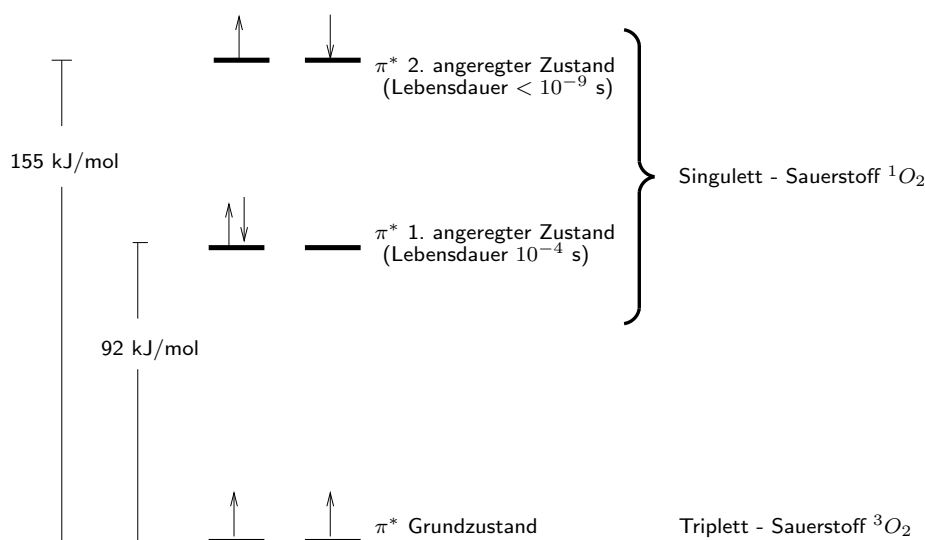
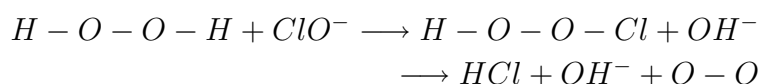


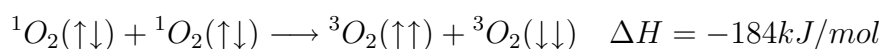
Abbildung 65: Elektronenanordnungen und Energieniveaus von Singulett- und Triplett-Sauerstoff.

Bei den Symbolen für die Elektronenzustände bedeuten die Zahlen links oben die Spinmultiplizität $2S + 1$. Beim Singulett-Sauerstoff 1O_2 ist der Gesamtspin $S = 0$, beim Triplett-Sauerstoff 3O_2 ist $S = 1$.

Singulett-Sauerstoff 1O_2 , kann aus H_2O_2 durch Umsetzung mit ClO^- gewonnen werden.



Bei der Umwandlung

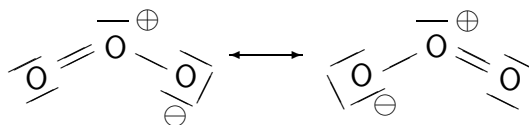


wird rotes Licht ($\lambda = 633 \text{ nm}$) abgestrahlt.



Singulett-Sauerstoff

Ozon, O_3 , ist eine zweite Modifikation von Sauerstoff, die durch chemische Reaktionen ($O_2 + NO_x$ -Verbindungen), durch Einwirkung von UV-Strahlung auf O_2 (Stratosphäre) oder durch stille elektrische Entladung in O_2 -Atmosphäre hergestellt werden kann



O_3 enthält eine delokalisierte Doppelbindung und hat pro O–O–Bindung die Bindungsordnung $n=1.5$ (Abb. 66).

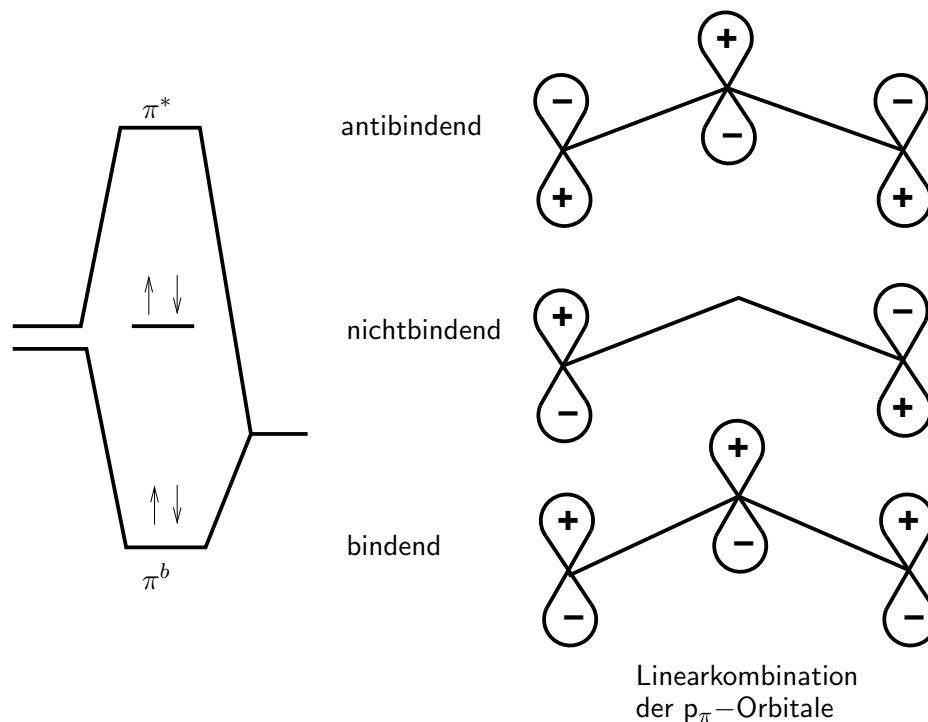


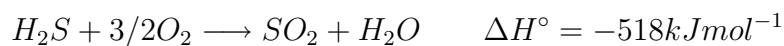
Abbildung 66: Bildung der π -Molekülorbitale im O_3 -Molekül (3Zentren-4Elektronen-Bindung).

Die Linearkombination der drei p -Orbitale ergibt ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes MO. Der π -Bindungsgrad beträgt 0,5. Die Addition mit dem Bindungsgrad der beiden σ -Bindungen ergibt den Gesamtbindungsgrad 1,5.

O_3 ist sehr giftig und dringt im Gegensatz zu anderen Reizgasen, die wasserlöslich sind, tief in die Lunge ein.

Schwefel wird in grösseren Mengen elementar gefunden und abgebaut (20% der Weltproduktion, $4 \cdot 10^7$ t). Unter Tage wird mit Wasserdampf aufgeschmolzen und der geschmolzene Schwefel nach oben gedrückt (Fraschverfahren). Der grössere Teil wird nach dem Clausprozess aus H_2S -haltigen

Gasen gewonnen,



und



Komproportionierung von Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxid (Claus-Prozess)

Für das Bindungsproblem bei Hauptgruppenelementen mit sechs Valenzelektronen gibt es unendlich viele nahezu gleichwertige energetische Lösungen X_n mit $n=2,3,\dots,\infty$, also von Ringen und unverzweigten Ketten.

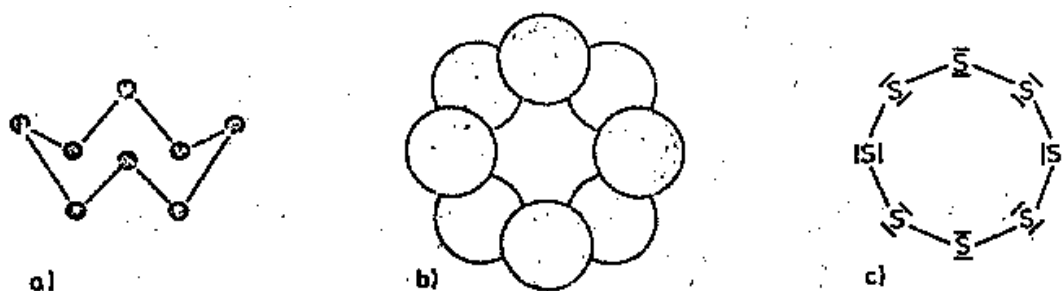


Abbildung 67: a) Anordnung der Atome im S_8 -Molekül.
b) Der S_8 -Ring von oben gesehen.
c) Strukturformel des S_8 -Ringes.



Allotrope Modifikationen des Schwefels

In der Normalform hat Schwefel S_8 -Ringe (Abb. 67). Beim Erhitzen gibt es zunächst Änderungen der Achtringpackungen, danach Ringöffnung und Vernetzungen (vergl. Tab. 20).

Man kann aber auch gezielt andere Ringe herstellen bis $n=20$.

Tabelle 20: Zustandsformen des Schwefels

α -S	rhombischer Schwefel gelb] kristalliner Schwefel
β -S	monokliner Schwefel gelb	
	95,6°C	
	119,6°C (Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels)	
λ -S	S ₈ -Ringe, gelb leichtflüssig] flüssiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen λ -, π - und μ -Schwefel abgeschreckt: plastischer Schwefel
π -S	niedermolekulare Ringe n = 6 bis 26 S _x -Ketten (x = 10 ³ - 10 ⁶) zähflüssig, dunkelbraun	
μ -S		
S _n	Siedepunkt n = 1 bis 8 dunkelrotbraun	
	444,6°C	
	gasförmiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte oberhalb 2200°C S-Atome überwiegen	

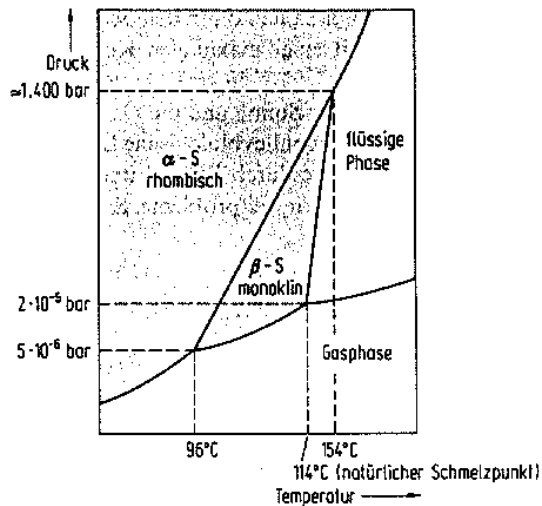
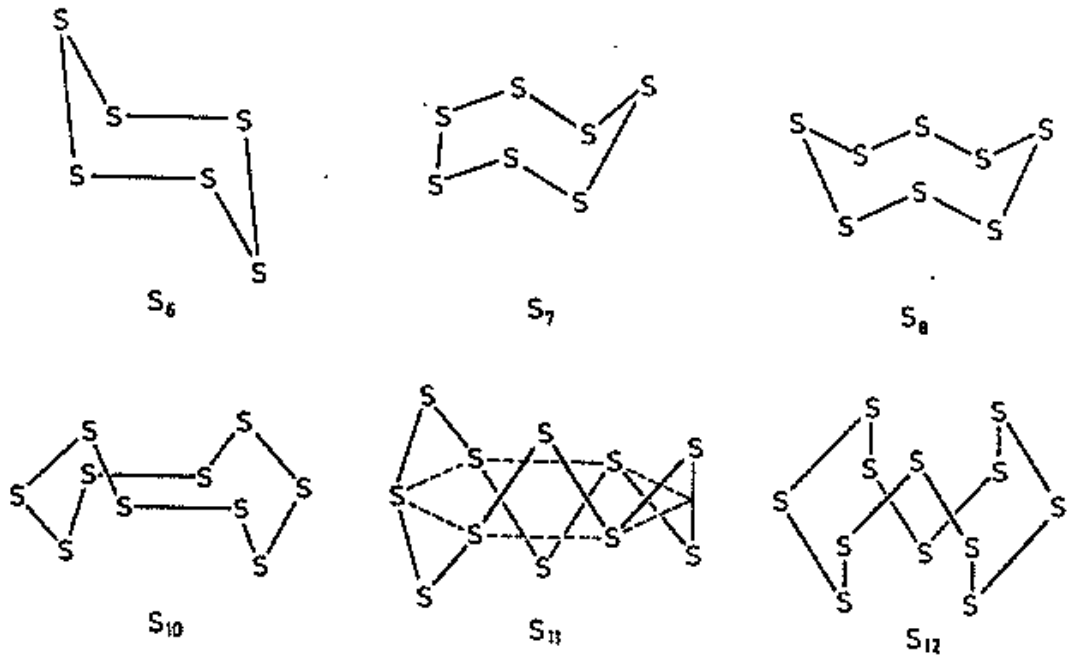
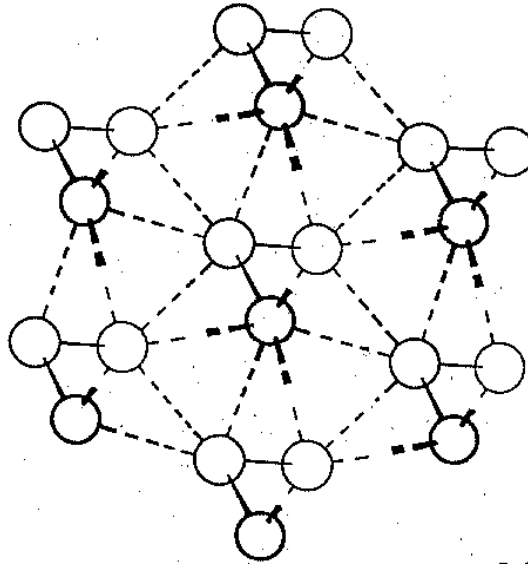


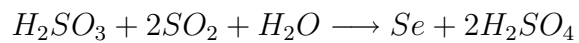
Abbildung 68: Phasendiagramm des Schwefels (nicht massstabsgerecht). Bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil ist rhombischer α -Schwefel. ER wandelt sich bei $95,6^\circ\text{C}$ reversibel in monoklinen β -Schwefel um. Beide Modifikationen sind aus S_8 -Ringen aufgebaut. Reiner β -S schmilzt bei 119°C . Das thermodynamische Gleichgewicht liegt aber bei 114°C (natürlicher Schmelzpunkt), da die Schmelze ausser S_8 auch andere Schwefelmoleküle enthält, die den Schmelzpunkt erniedrigen.



Für Selen kennt man sechs Modifikationen, u.a. eine mit Achtringen. Unter Normalbedingungen ist das graue Selen mit helixartigen Ketten stabil.



Selen und Tellur treten hauptsächlich in sulfidischen Erzen auf und werden beim Rösten als SeO_2 und TeO_2 abgefangen. Mittels SO_2 wird Selen aus Selenitlösungen gefällt.



Graues Se und Te sind Halbleiter, das radioaktive Polonium (Abb. 69) ist ein Metall.

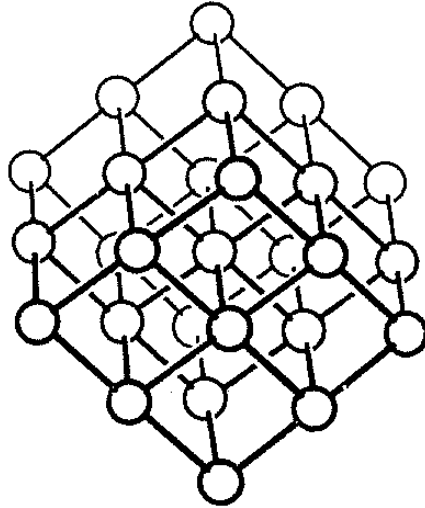


Abbildung 69: Struktur von α -Polonium

Mineralienbilder:

- Zinkblende^a
- Schwefel
- Pyrit
- Zinnober

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Zinkble.htm>

8.3 Verbindungen des Sauerstoffs

Ausser den Edelgasen He, Ne, Ar und Kr sowie F bilden alle anderen Elemente Verbindungen mit Sauerstoff. Die meisten Verbindungen von Sauerstoff sind Oxide, in denen O^{2-} -Ionen auftreten. Wasserstoffoxid bzw. Wasser ist für uns eine der wichtigsten Verbindungen überhaupt. H_2O ist polar und kann Wasserstoffbrückensysteme aufbauen. Es hat deshalb einen relativ hohen Schmelz- und Siedepunkt. Man kennt 7 verschiedene Modifikationen des festen Wassers, die grösstenteils mit den Strukturen von SiO_2 verwandt sind. Unter Normaldruck bildet sich tritt eine Tridymit-artige Struktur. Da Wasser dichter ist als Eis, treten wichtige physikalische Effekte in der Natur

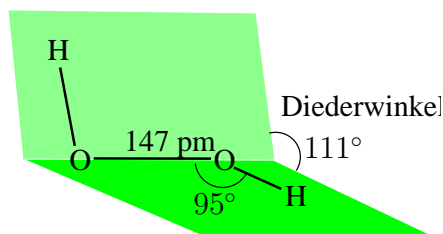


Abbildung 70: Struktur des H_2O_2 -Moleküls.

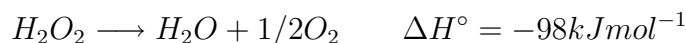
Die vier Atome des Moleküls bilden eine verdrillte Kette. Durch die Verdrillung wird die Abstossung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome verringert. Die noch vorhandene Abstossung ist die Ursache für die geringe Bindungsenergie der O–O-Bindung.

auf: Schmelzen von Eis unter Druck; Erosion durch gefrierendes Wasser; Schwimmen des Eises.



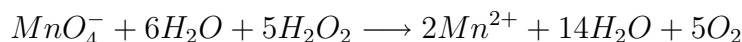
Die Wasserbrücke

Wasserstoffperoxid, $H-O-O-H$, (Abb. 70) ist eine endotherme Substanz,



die oxidierend wirkt und z.B. Fe^{+2} zu Fe^{+3} , Cr^{+3} zu Cr^{+6} und SO_2 zu SO_4^{2-} oxidiert. Es hat eine gewinkelte Form.

Stärkere Oxidationsmittel oxidieren es weiter zu Sauerstoff,



(titrimetrische Bestimmung von H_2O_2). Der Nachweis kann durch Bildung des blauen Chromperoxids, CrO_5 geführt werden.

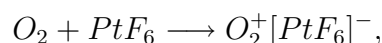


Redoxamphoterie von Wasserstoffperoxid

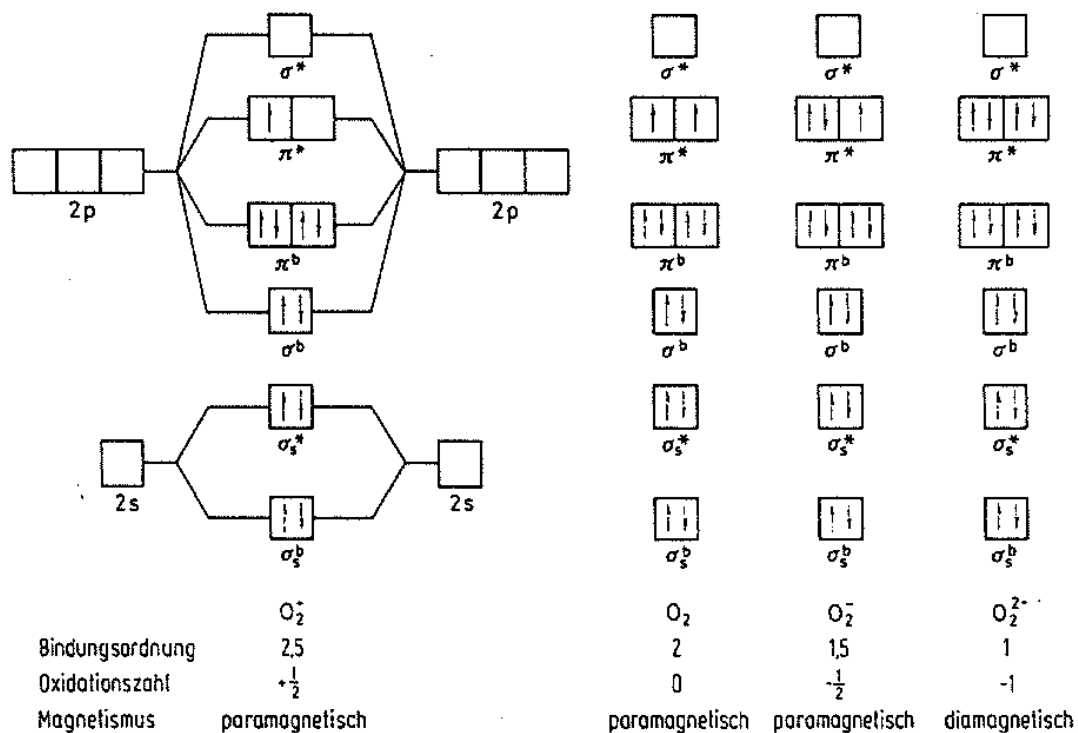
Nachweisreaktion für Wasserstoffperoxid

Extraktion von CrO_5 mittels Diethylether

Peroxide, Hyperoxide und Ozonide der Alkali- bzw. der Erdalkalimetalle mit den Ionen O_2^{2-} , O_2^- und O_3^- wurden schon besprochen. Dioxigenylverbindungen kann man nur mit stärksten Oxidationsmitteln erzeugen



weil die erste Ionisierungsenergie von O_2 bereits 1168 kJmol^{-1} ausmacht. Im folgenden sind einige O_n -Teilchen miteinander verglichen.

Abbildung 71: Energieniveaudiagramme für die Teilchen O_2^+ , O_2 , O_2^- ; O_2^{2-} .Tabelle 21: Bindungseigenschaften der O–O-Bindung für O_2^+ , O_2 , O_2^- ; O_2^{2-} .

	Anzahl der Valenzelektronen	Bindungsgrad	Bindungslänge in pm	Dissoziationsenergie in kJ/mol
O_2^+	11	2,5	112	628
O_2	12	2	121	499
O_2^-	13	1,5	128 - 130	398
O_2^{2-}	14	1	149	126

Tabelle 22: Strukturtypen von Schwefelverbindungen

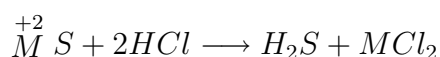
Struktur	Verbindung
Antifluorit	Li ₂ S, Na ₂ S, K ₂ S
Natriumchlorid	MgS, CaS, BaS, MnS, PbS, LaS, CeS, US, PuS
Nickelarsenid	FeS, CoS, NiS, VS, TiS, CrS
Pyrit	FeS ₂ , CoS ₂ , NiS ₂ , MnS ₂ , OsS ₂ , RuS ₂
Zinkblende	BeS, ZnS, CdS, HgS
Wurtzit	ZnS, CdS, MnS
Cadmiumiodid	TiS ₂ , ZrS ₂ , SnS ₂ , PtS ₂ , TaS ₂

8.4 Verbindungen von S, Se, Te und Po

Wiederum ist die Tendenz zur Bildung von Doppelbindungen bei den schwereren Elementen deutlich schwächer als beim leichtesten.

8.4.1 Wasserstoffverbindungen

H_2X mit $X=S, Se, Te$ und Po sind alle bekannt und **alle sehr giftig**. Nur H_2S bildet sich noch exotherm. Verbindungen mit $X=S, Se$ und Te sind schwache zweibasige Säuren. Schwefelwasserstoff wird im Labor aus ionischen Sulfiden dargestellt.



Man kennt von vielen Metallen Sulfide, Hydrogensulfide und Disulfide mit den Anionen S^{2-} , HS^- und S_2^{2-} (Tab. 22).

Die Schwerlöslichkeit der Metallsulfide benutzt man in der analytischen Chemie zur Trennung von Metallen.

Bei $pH = 0$ beträgt in einer gesättigten H_2S -Lösung die Konzentration $c(S^{2-}) = 10^{-21} \text{ mol/l}$. Schwerlösliche Sulfide fallen daher mit H_2S schon aus saurer Lösung aus (Schwefelwasserstoffgruppe):

As ₂ S ₃	Sb ₂ S ₃	SnS	HgS	PbS	Bi ₂ S ₃	CuS	CdS
gelb	orange	braun	schwarz	schwarz	dunkelbraun	schwarz	gelb

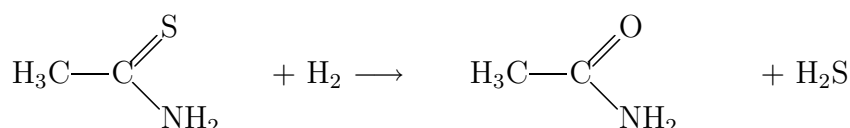


Sulfidniederschläge der H_2S Gruppe
Fällung der Elemente der $NH_3/(NH_4)_2S$ -Gruppe

Weniger schwerlösliche Sulfide fallen erst in Ammoniakalischer Lösung aus, in der die S^{2-} -Konzentration wesentlich grösser ist (Ammoniumsulfidgruppe):

NiS	CoS	FeS	MnS	ZnS
schwarz	schwarz	schwarz	fleischfarben	weiss

Als Reagenz eignet sich Thioacetamid, das mit Wasser zu H_2S reagiert.



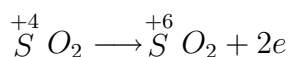
Thioacetamid

Acetamid

Neben S_2^{2-} treten noch andere Polysulfide mit S_n^- -Ionen auf wie S_2^- , S_3^- und S_4^- , die in polaren Lösungsmitteln farbige Lösungen liefern (gelbgrün, blau, rot).

8.4.2 Oxide

Schwefel bildet eine ganze Reihe von Oxiden, die sich z.T. von den ringförmigen Modifikationen herleiten lassen (Tabelle 23). Die $(SO)_n$ mit $n=1,2$ sind wenig beständig und zerfallen zu S und SO_2 . SO ist paramagnetisch wie O_2 und S_2 . S_2O ist wie SO_2 gewinkelt. SO_2 entsteht bei Luftoxidation von Schwefel. Es wirkt reduzierend



und bildet in Wasser schweflige Säure, H_2SO_3 . Da viele fossile Brennstoffe schwefelhaltig sind (vergl. Tab. 24), entsteht bei ihrer Verbrennung viel SO_2 , der für den sauren Regen verantwortlich ist. Durch Rauchgasentschwefelung von Kraftwerken konnten die SO_2 -Emissionen z.B. in der BRD innerhalb von 10 Jahren auf 30% gesenkt werden.

SO_3 tritt normalerweise trimer als S_3O_9 auf ($\Delta H^\circ = -126 \text{ kJ mol}^{-1}$).

Tabelle 23: Oxidationszahlen verschiedener Schwefeloxide

Oxidationszahl		
<+1	Polyschwefelmonoxide	S_nO $n = 5 - 10$
<+1	Heptaschwefeldioxid	S_7O_2
+1	Dischwefelmonoxid	S_2O
+2	Schwefelmonoxid	SO
+2	Dischwefeldioxid	S_2O_2
+4	Schwefeldioxid	SO_2
+6	Schwefeltrioxid	SO_3
+6	Schwefeltetraoxid	SO_4
+6	Polyschwefelperoxid	$(SO_{3-4})_n$

Tabelle 24: Schwefelgehalt verschiedener fossiler Brennstoffe in kg, bezogen auf die Brennstoffmenge mit dem Brennwert $1 \text{ GJ} = 10^9 \text{ J}$

Brennstoff	Schwefelgehalt	Brennstoff	Schwefelgehalt
Steinkohle	10,9	Leichtes Heizöl	1,7
Braunkohle	8,0	Kraftstoffe	0,8
Schweres Heizöl	6,7	Erdgas	0,2

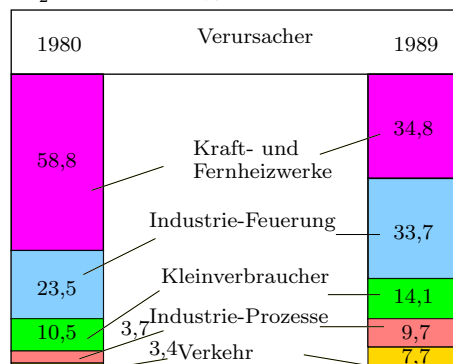
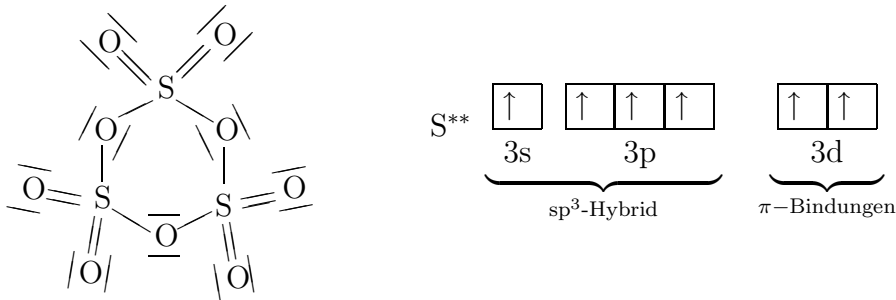
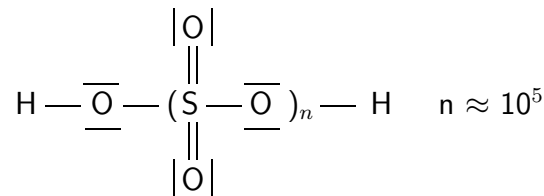
SO₂-Emissionen in %

Abbildung 72: SO₂-Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland. Die Gesamtemission betrug 1980 $3,2 \cdot 10^6 \text{ t}$, 1989 $0,96 \cdot 10^6 \text{ t}$. In dieser Zeit nahm die Gesamtemission um 70%, die durch Kraft- und Fernheizwerke verursachten Emissionen um 83%, die energiebedingten Emissionen der Industrie um 57% ab.

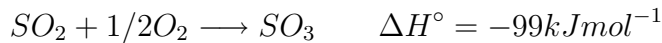


Unterhalb von Raumtemperatur entsteht eine polymere Modifikation,



die man als Polyschwefelsäure bezeichnet. Von Schwefel kennt man 4 einkernige und 7 zweikernige Oxosäuren, von denen man 5 in reiner Form isolieren kann (*) - (vergl. Tab. 25).

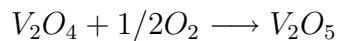
Die Säurestärke wächst mit n (H_2SO_n) und ist für die Dischwefelsäuren grösser als für die einkernigen bei gleicher Oxidationszahl für Schwefel. Obwohl die Reaktion



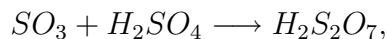
exotherm ist, ist die Reaktionsgeschwindigkeit unter Normalbedingungen praktisch gleich null. Da bei höherer Temperatur sich das Gleichgewicht wieder zum SO_2 verschiebt, stellt man SO_3 katalytisch nach dem **Kontaktverfahren** bei ca. 430°C her:



und



Da sich SO_3 in Schwefelsäure besser löst als in Wasser, bildet man zuerst Dischwefelsäure,



die dann leicht mit Wasser verdünnt werden kann

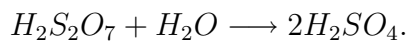


Tabelle 25: Sauerstoffsäuren des Schwefels

Oxidations- zahl	Säuren des Typs H_2SO_n und ihre Salze	Säuren des Typs $H_2S_2O_n$ und ihre Salze
+1		$H_2S_2O_2$ Thioschweflige Säure Thiosulfite
+2	H_2SO_2 Sulfoxylsäure Sulfoxylate	* $H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure Thiosulfate
+3		$H_2S_2O_4$ Dithionige Säure Dithionite
+4	H_2SO_3 Schweflige Säure Sulfite	$H_2S_2O_5$ Dischweflige Säure Disulfite
+5		$H_2S_2O_6$ Dithionsäure Dithionate
+6	* H_2SO_4 Schwefelsäure Sulfate	* $H_2S_2O_7$ Dischwefelsäure Disulfate
+6	* H_2SO_5 Peroxoschwefelsäure Peroxosulfate	* $H_2S_2O_8$ Peroxidischwefelsäure Peroxodisulfate



Redoxamphoterie des Sulfitions

Zerfall von Thioschwefelsäure

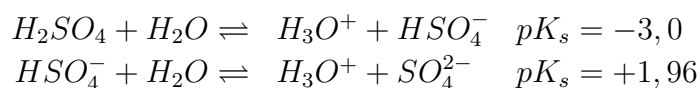
Fällung und Zerfall von Thiosulfaten

Dehydratisierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure

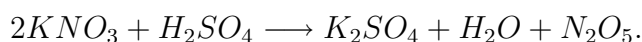
Konzentrierte Schwefelsäure ist stark wasserentziehend (Trockenmittel) und wirkt in der Hitze oxidierend.

Nie Wasser in H_2SO_4 schütten, sondern vorsichtig die Säure ins Wasser geben !

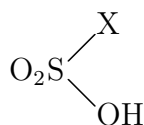
Konzentrierte H_2SO_4 mit gelöstem SO_3 heisst Oleum. Die in Wasser gelöste Säure ist zweibasig und stark, also praktisch vollständig dissoziiert nach



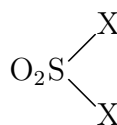
Da sie auch sehr schwer flüchtig ist kann man mit ihr die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen austreiben



Durch Ersatz einer bzw. zweier OH-Gruppen an der Schwefelsäure entstehen



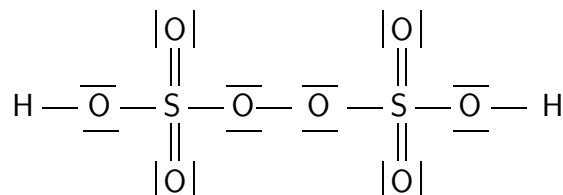
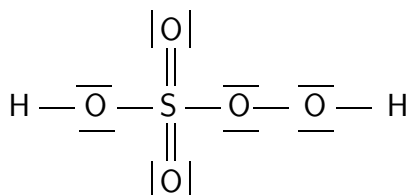
Halogenoschwefelsäuren



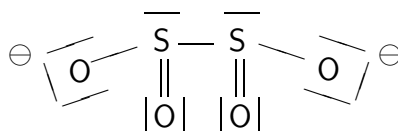
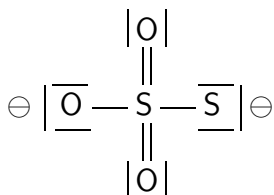
und Sulfurylhalogenide.

Chlorsulfonsäure ist ein starkes Sulfonierungsmittel (HSO_3^- , Sulfongruppe).

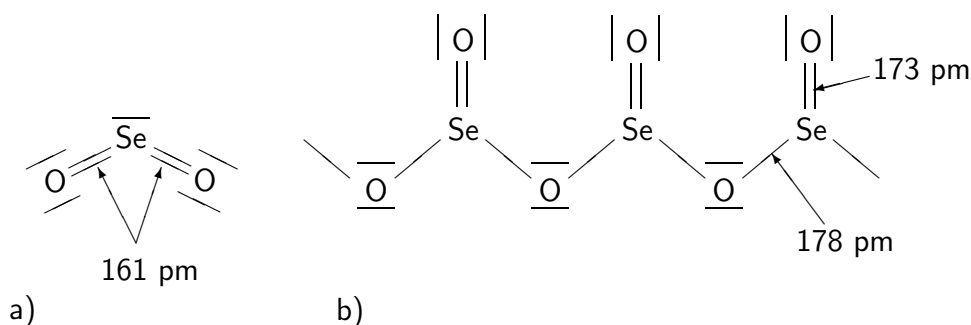
Peroxoschwefeloxide sind ähnlich gebaut, enthalten aber Peroxobrücken. Peroxomono- (Carosche Säure, H_2SO_5) und Peroxodischwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, sind sehr starke Oxidationsmittel.



H_2SO_3 und H_2SO_4 bilden (Hydrogen-)Sulfite bzw. Sulfate, die Peroxosäuren **Peroxosulfate**. Durch Ersatz eines Sauerstoffatoms in der Schwefelsäure erhält man die **Thioschwefelsäure**. Nur ihre Salze, die **Thiosulfate**, sind bei Raumtemperatur stabil.



Beim Verbrennen von Se entsteht SeO_2 , das unter Normalbedingungen eine polymere Struktur hat.

Abbildung 73: Struktur von SeO_2 .

a) Die Gasphase besteht aus SeO_2 -Molekülen mit $\text{Se}=\text{O}$ Doppelbindungen.

b) Die kristalline Phase besteht aus polymeren, nichtplanaren Ketten. Alle $\text{Se}-\text{O}$ -Bindungen haben Doppelbindungscharakter.

Bindungslängen: $\text{Se}-\text{O}$ 183 pm; $\text{Se}=\text{O}$ 160 pm.

SeO_3 ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, das SO_3 in dieser Hinsicht bei weitem übertrifft. In Wasser bilden die beiden Oxide Selenige Säure, H_2SeO_3 , und Selensäure, H_2SeO_4 . TeO_2 hat eine rutilartige Struktur und ist das Anhydrid der Tellurigen Säure, H_2TeO_3 . TeO_3 ist ein äusserst starkes Oxidationsmittel und bildet mit H_2O Orthotellursäure, H_6TeO_6 . Wegen der Grösse von Te tritt eine sechsfache Koordination am Zentralatom auf.

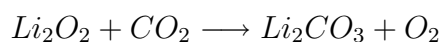
8.5 Halogenverbindungen

Alle $S-X$ -Verbindungen ausser SF_6 sind wenig beständig und Hydrolyseempfindlich.

8.6 Anwendungen

Wasser

H_2O_2 wird z.B. als Perhydrol (30% ige Lösung in Wasser) zum Desinfizieren und zum Bleichen benutzt. Aus Alkalimetallperoxiden wird mit CO_2 Sauerstoff gewonnen



(Raumfahrt).

Tabelle 26: Binäre Halogenverbindungen des Schwefels

Oxidationszahl	Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
+6	Schwefelhexafluorid SX_6	SF_6 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -1220$ kJ/mol			
+5	Dischwefel-decafluorid X_5SSX_5	S_2F_{10} farblose Flüssigkeit			
+4	Schwefeltetrahalogenide SX_4	SF_4 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ \approx -762$ kJ/mol	SCl_4 farblose Substanz Zers. $> -30^\circ C$		
+2	Schwefeldihalogenide SX_2	SF_2 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -298$ kJ/mol	SCl_2 rote Flüssigkeit $\Delta H_B^\circ = -49$ kJ/mol		
+1	Dischwefeldihalogenide $XSSX$ oder SSX_2	$FSSF$ farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -350$ kJ/mol SSF_2 farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -385$ kJ/mol	$ClSSCl$ gelbe Flüssigkeit $\Delta H_B^\circ = -58$ kJ/mol	$BrSSBr$ tiefrote Flüssigkeit	$ISSI$ dunkelbraune Substanz Zers. $> -31^\circ C$
+1	Polyschwefeldihalogenide $S_nX_2(n>2)$		S_nCl_2 gelbe bis orangefarbene Öle (isoliert bis $n = 8$)	S_nBr_2 tiefrote Öle (isoliert bis $n = 8$)	

Schwefel wird vor allem gebraucht für die Schwefelsäureherstellung, aber auch für das Vulkanisieren, die CS_2 -Herstellung sowie Explosiv- und Farbstoffe. SF_6 wird als gasförmiger Isolator in Hochspannungsanlagen verwandt. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , und Thionylchlorid, $SOCl_2$, sind Chlorierungsmittel. $Na_2S_2O_3$ wird in der Photographie, beim Bleichen und für die Papierfabrikation eingesetzt. $Na_2S_2O_4$, Natriumdithionid, wird wegen seiner reduzierenden Eigenschaften vor allem in der Druck- und Färbeindustrie benötigt. Na_2S und $NaHS$ finden in der Lederindustrie als Enthaarungsmittel, zur Synthese organischer Stoffe und bei der Erzflotation zur Fällung von Schwermetallen Anwendung.

9 Halogene – E17

Der Name Halogen bedeutet Salzbildner und zeigt an, dass die Verbindungen der Elemente Fluor, Chlor, Brom und Iod durch einen grossen Ladungsübertrag geprägt also salzartig, ionisch sind. Die Halogene sind sehr elektronegative Elemente, Fluor das elektronegativste überhaupt und kommt in Verbindungen nur als F^- vor. Die anderen Halogene treten bevorzugt mit den Oxidationsstufen -1, +1, +3, +5 und +7 auf.

Tabelle 27: Gruppeneigenschaften der Halogene

	Fluor	Chlor	Brom	Iod
	F	Cl	Br	I
Ordnungszahl Z	9	17	35	53
Elektronenkonfiguration	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$
Elektronegativität	4,1	2,8	2,7	2,2
Elektroneaffinität in eV	-3,4	-3,6	-3,4	-3,1
Ionisierungsenergie in eV	17,5	13,0	11,8	10,4
Nichtmetallcharakter		→	nimmt ab	
Reaktionsfähigkeit		→	nimmt ab	
Affinität zu elektro-positiven Elementen		→	nimmt ab	
Affinität zu elektro-negativen Elementen		→	nimmt zu	

Alle Halogene haben eine sehr grosse Elektronenaffinität.

9.1 Nachweise

Schon die Elemente haben typische Erscheinungsformen. Brom gehört zu den wenigen unter Normalbedingungen flüssigen Elementen.



Extraktion von Chlor, Brom und Iod mit CCl_4

	Fluor	Chlor	Brom	Iod
Aussehen	schwach gelbliches Gas	gelbgrünes Gas	braune Flüs- sigk. Dampf rotbraun	blauschwarze Kristalle, Dampf violett
Schmelzpunkt in °C	-220	-101	-7	114
Siedepunkt in °C	-188	-34	59	185
Dissoziationsenergie ($X_2 \rightarrow 2X$) in kJ/mol	158	244	193 151	
Oxidationsvermögen $X_2 + 2 e^- \rightarrow 2X^-(aq)$		→	nimmt ab	
Standardpotential ($2X^-/X_2$) in V	+2,87	+1,36	+ 1,07	+0,54
Bindungslänge X–X im Gas in pm	142	199	228	267

F^- kann durch Austreiben mit $H_2SO_4(konz.)$ und Bildung von SiF_4 (vgl. Silicium) nachgewiesen werden. Mit $CaCl_2$ fällt weisses, schleimiges CaF_2 . Die anderen Halogenidionen können durch Fällung als Silberhalogenide und anschließende Komplexbildung mit NH_3 , selektiv nachgewiesen werden: $AgCl$ – ll. in verd. NH_4OH $AgBr$ – ll. in konz. NH_4OH $AgCl$ – ll. in Thiosulfatlösung, unll. in konz. NH_4OH .

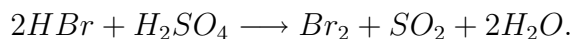


Fällung und Auflösung von Silberniederschlägen
Fällung und Reduktion der Halogenate

Brom reagiert mit Fluorescein zum roten Eosin. Iod bildet mit Stärke eine blaue Einschlussverbindung (Iod–Stärke–Reaktion).

9.2 Vorkommen und Darstellungen

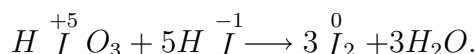
Alle Halogene sind so reaktiv, dass sie in der Natur nur in Verbindungen auftreten. Fluor wird im wesentlichen als Flussspat, CaF_2 , und als Apatit, $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$, abgebaut. Es kann praktisch nur durch Elektrolyse (anodische Oxidation von F^-) elementar aus (KF)(HF)–Schmelzen dargestellt werden. Elementares Chlor wird nach dem Diaphragmaverfahren aus $NaCl$ hergestellt (vgl. Allg. Chemie I). Brom kann aus Bromidlösungen durch Einleiten von Cl_2 –Gas gewonnen werden. Auch die Oxidation mit konzentrierter Schwefelsäure ist möglich





Die Chloralkalielektrolyse

Bei der Aufarbeitung des Chilesalpeters fällt Iodsäure, HIO_3 , an, die teilweise mit SO_2 zu HI reduziert wird, welches mit weiterer Iodsäure konproportioniert



Oxidation von Iodid mit Halogenaten

Mineralienbilder:

- Fluorit^a
- Halit (Steinsalz)

^a<http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Fluorit.htm>

9.3 Verbindungen

Viele Verbindungen der Halogene mit Elementen anderer Gruppen wurden schon in den entsprechenden Kapiteln besprochen. Wir ergänzen hier nur wichtige, noch fehlende Verbindungsklassen.

9.3.1 Interhalogenverbindungen

Die Verbindungen von Halogenen miteinander sind geprägt durch den grossen Elektronenreichtum, der jedem Atom im Prinzip nur erlaubt, (in Summe) eine ganze Bindung zu bilden. Der kovalente Bindungsanteil ist dominierend. Es gibt Verbindungen der Art XY , XY_3 , XY_5 und XY_7 mit den (formalen) Oxidationszahlen +1, +3, +5 und +7 für X . Alle Kombinationen XY existieren. Es sind sehr reaktive Verbindungen, deren Beständigkeit abnimmt, je weiter die Elemente in der Gruppe voneinander entfernt sind.



Oxidation von Halogeniden mit Halogenen

Ausser ICl_3 handelt es sich bei allen XY_3 -Verbindungen um Fluoride. Die Geometrie ist T-förmig bzw. Ψ -trigonal bipyramidal mit drei equatorialen (Y , 2 Elektronenpaare) und zwei axialen ($2Y$) Liganden, also $X(Ye_2)_{eq}(Y_2)_{ax}$.

Interhalogenverbindungen des Typs XY_3 , XY_5 , XY_7			
ClF_3	ClF_5		
farbloses Gas	farbloses Gas		
-165	-225		
BrF_3	BrF_5		
farblose Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit		
-256	-429		
IF_3	IF_5	IF_7	$(ICl_3)_2$
gelbes Pulver	farblose Flüssigkeit	farbloses Gas	gelbe Kristalle
-486	-841	-962	-90 ($\Delta H_B^\circ(s)$)
Disproportionierung oberha;b -28°C			
(Zahlenwerte: Bildungsenthalpien $\Delta H_B^\circ(g)$ in kJ/mol)			

XY_5 ist quadratisch pyramidal bzw.

unter Berücksichtigung des einen freien Elektronenpaars Ψ -oktaedrisch (pseudo-oktaedrisch) koordiniert. XY_7 tritt nur als IF_7 auf und hat eine pentagonal-bipyramidale Struktur.

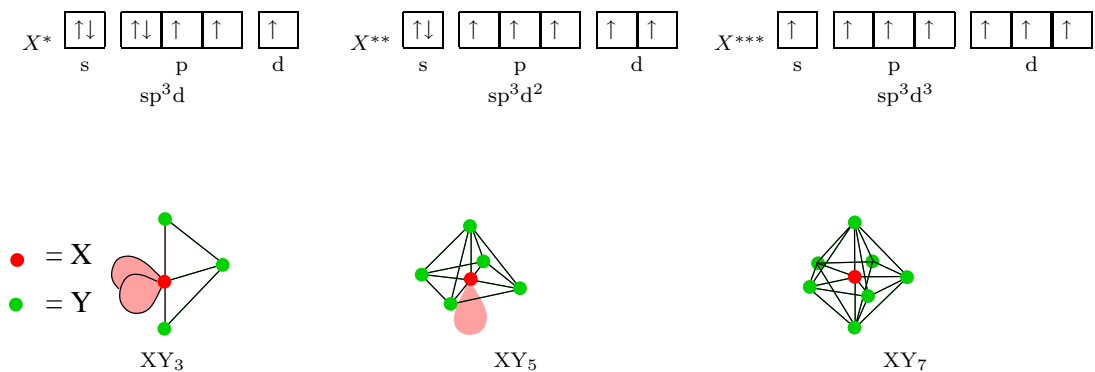


Abbildung 74: Molekülgeometrie der Interhalogenverbindungen XY_3 , XY_5 , XY_7 , Hybridisierungsmodell und VSEPR-Modell liefern das gleiche Ergebnis.

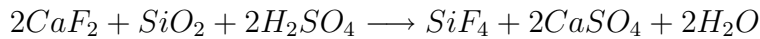
9.3.2 Halogenide

Halogenide sind Verbindungen, in denen die Halogenatome negativ geladen vorliegen und formal als isolierte Halogenidionen betrachtet werden können. Die Wasserstoffverbindungen heissen Hydrogenhalogenide.

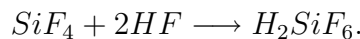
Eigenschaften von Hydrogenhalogeniden

	HF	HCl	HBr	HI
Bildungsenthalpie in kJ/mol	-271	-92	-36	+27
Schmelzpunkt in °C	-83	-114	-87	-51
Siedepunkt in °C	+20	-85	-67	-35
Verdampfungsenthalpie in kJ/mol	30	13	18	20
Säurestärke		→	nimmt zu	
Dipolmoment	1,8	1,1	0,8	0,4

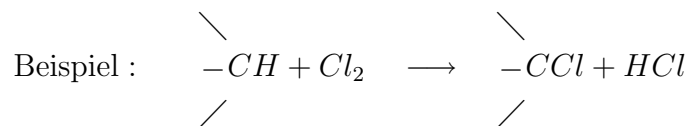
Es sind farblose stechend riechende Gase, die sich begierig in Wasser lösen (0°C : 507l HCl pro 1l Wasser). Sie dissoziieren dabei unter Bildung von H_3O , sind also Säuren. HF ist die schwächste Säure, HI die stärkste, weil die Stärke der HX -Bindung in dieser Richtung abnimmt. Hydrogenfluorid, HF , wird technisch aus Flussspat hergestellt (vgl. H_2SO_4). Seine wässrige Lösung nennt man Flussäure (meist 40% ig). Sie wird in Polyethylenflaschen aufbewahrt, weil sie Glas ätzt. Der Ionenradius von F^- ist dem von OH^- vergleichbar; deshalb können sich die beiden Anionen in Salzen gegenseitig ersetzen. (HF und freie F^- -Ionen reagieren mit freien Calciumionen zu unlöslichem CaF_2 und sind deshalb **für biologische Systeme sehr gefährlich**). Hexafluorokieselsäure wird aus Silicaten und Flussspat hergestellt



und



Sie ist ein wichtiges Vorprodukt für die Aluminiumherstellung (AlF_3 , Kryolith). HCl kann durch Verbrennung mit H_2 oder durch Austreiben mittels H_2SO_4 aus Chloriden gewonnen werden. Bei der technisch wichtigen Chlorierung organischer Verbindungen entsteht sehr viel HCl ,

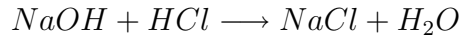


das durch Elektrolyse zu H_2 und Cl_2 weiterverarbeitet wird. Wässrige Lösungen von HCl werden als **Salzsäure** bezeichnet. Salzsäure ist eine starke, nichtoxidierende Säure, die unedle Metalle löst



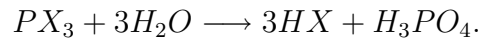
Metall + Säure \longrightarrow Salz + Wasserstoff

und mit Basen Salze bildet



Base + Säure \longrightarrow Salz + Wasser.

HBr und HI können nicht aus ihren Salzen mit H_2SO_4 dargestellt werden, weil dabei Oxidation zu Br_2 und I_2 auftritt. Man synthetisiert zuerst die Phosphortrihalogenide und setzt dann mit Wasser um,



Die Halogenide von Metallen sind in der Regel typische Salze. Die Halogenide von Halb- und Nichtmetallen sind in der Regel flüchtige molekulare Verbindungen.

Der molekulare Charakter und die Flüchtigkeit steigen mit der Koordinationszahl. Das kleine Fluor ist in der Lage höhere Koordinationszahlen zu erzeugen:

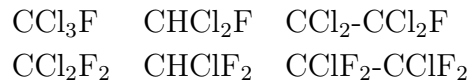


Nicht komplett koordinierte Teilchen wie

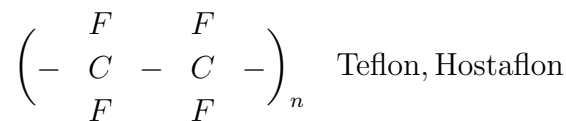


sind starke Akzeptoren für elektronenreiche Teilchen (Lewisbasen) wie z.B. F^- .

Fluorierte Kohlenwasserstoffe haben eine Reihe wichtiger Eigenschaften; sie sind farblos, meist ungiftig, unbrennbar und chemisch resistent. Wegen ihrer niedrigen Siedepunkte sind sie ideale Kühlmittel (FCKW, Frigene), aber auch gute Lösungs- und Treibmittel.



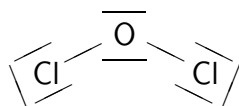
Da sie sehr langlebig sind, geraten sie unzersetzt in die höheren Atmosphärenschichten, wo sie durch die harte Sonnenstrahlung radikalisch gespalten werden. Diese Radikale bauen katalytisch das in diesen Schichten wichtige Ozon ab. Durch Polymerisation von Tetrafluorethylen erhält man Polytetrafluorethylen (PTFE, Teflon, Hostafion), aus dem chemisch sehr widerstandsfähige, zwischen -200 und $+260^\circ\text{C}$ temperaturstabile Beschichtungen hergestellt werden.



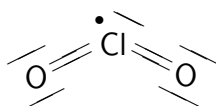
9.3.3 Sauerstoffverbindungen

Die Halogenoxide sind endotherme Verbindungen (ausser I_2O_5), die beim Erwärmen explosionsartig zerfallen.

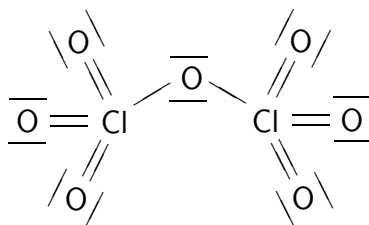
Die OX_2 mit $X=Cl, Br$ sind schwach gebundene, gewinkelte Moleküle.



ClO_2 ist sehr explosiv und wirkt für Anwendungen oft mit CO_2 verdünnt (Bleichen). Es ist ein Radikal mit gewinkelter Struktur,



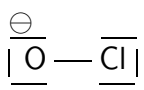
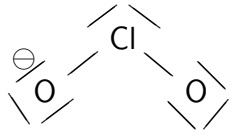
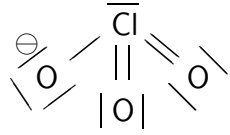
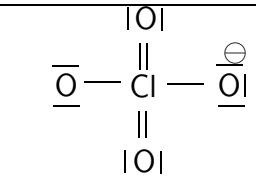
das bei tiefer Temperatur dimerisiert. Die Struktur von BrO_2 legt die Formulierung eines Bromperbromats nahe, $Br^{+1} - O - Br^{+7} O_3$. Cl_2O_6 ist ebenfalls **gemischtvalent** und muss als $[Cl^{+5} O_2]^+ [Cl^{+7} O_4]^-$ formuliert werden. Dichlorheptaoxid, Cl_2O_7 , ist das beständigste Chloroxid und bildet mit Wasser Perchlorsäure, $HClO_4$.



In den Halogenoxiden und den Sauerstoffsäuren der Halogene ist der Sauerstoff stets die negativ geladene Komponente für $X=Cl, Br$ und I .

Auch bei den Säuren steigt im allgemeinen die Stabilität mit wachsender Oxidationszahl der Halogenatome.

Nomenklatur und Bindungsverhältnisse von Sauerstoffsäuren des Chlors

HClO_n	HClO	HClO_2	HClO_3	HClO_4
Name	Hyperchlorige Säure	Chlorige Säure	Chlorsäure	Perchlorsäure
Salze MsClO_n	Hypochlorite	Chlorite	Chlorate	Perchlorate
Oxidationszahl von Cl	+1	+3	+5	+7
Lewisformel der Anionen				
Mesomere Grenzstrukturen	-	2	3	4
Valenzzustand von Chlor	$\uparrow\downarrow$ s $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ \uparrow p	$\uparrow\downarrow$ s $\uparrow\downarrow$ \uparrow \uparrow \uparrow p \uparrow d Hybridisierung	$\uparrow\downarrow$ s \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow p \uparrow d Hybridisierung	\uparrow s \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow p \uparrow d Hybridisierung
Räumlicher Bau	-	gewinkelt	pyramidal	tetraedrisch
σ -Bindungen	1	2	3	4
π -Bindungen	0	1	2	3

In vielen Lehrbüchern wird die d-Orbitalbeteiligung bei elektronenreichen Verbindungen häufig überbewertet. Man kann man die Bindungsverhältnisse in solchen "hypervalenten" Verbindungen auch über sp-Bindungen und Coulomb-Wechselwirkungen, die sogenannte **semipolare Bindung** beschreiben.

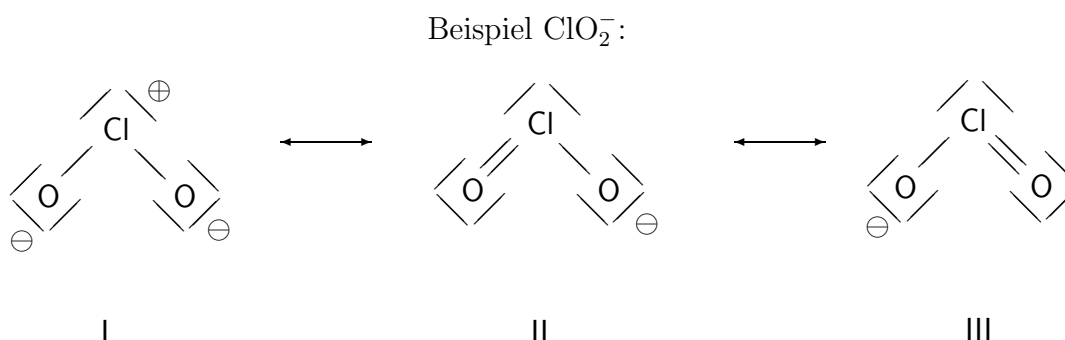


Abbildung 75: Semipolare Bindung am Beispiel von ClO_2^- .

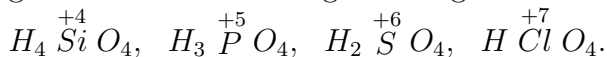
Einfachbindungslänge Cl–O: 165 pm

Doppelbindungslänge Cl=O: 145 pm

Bindungslänge Cl–O in ClO_2^- : 157 pm

Da die Bindungsordnung kleiner als 1,5 ist, ist auch die Grenzstruktur I an der Bindung beteiligt.

Die Säurestärke steigt mit zunehmender Oxidationszahl am Halogenatom, weil dadurch die X–O–Bindung verstärkt und die H–O–Bindung gleichzeitig geschwächt wird. Das gilt analog für die Reihe



Die Hypochlorige Säure ist ein starkes Oxidationsmittel und eine schwache Säure. Hypochlorite entstehen beim Einleiten von Cl_2 in kalte alkalische Lösungen. Chlor- und Perchlorsäure können mit Hilfe von Schwefelsäure aus den Salzen rein dargestellt werden.



Disproportionierung und Komproportionierung von Brom und Iod

Beide sind sehr starke Oxidationsmittel ebenso wie die Chlorate und Perchlorate. Erstere sind aus kinetischen Gründen sogar noch stärker. Reine Perchlorsäure kann unerwartet explodieren. Die wässrigen Lösungen sind stabil. HClO_4 ist eine der stärksten Säuren. Iodsäure und Periodsäure sind ebenso wie die entsprechenden Iodate und Periodate bekannt und wirken stark oxidierend.



Periodsäure, H_5IO_6 , ist eine dreibasige Säure, die zur Oligomerisierung bzw. zur Polymerisierung neigt.

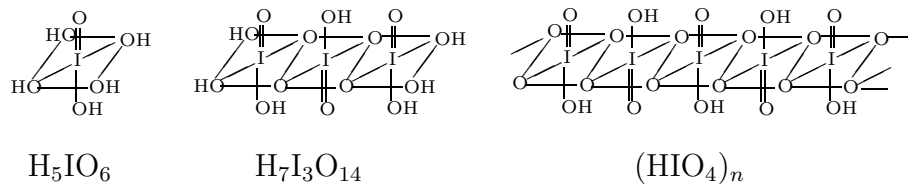


Abbildung 76: Strukturen der Periodsäuren.

In allen Periodsäuren sind die Iodatome oktaedrisch von O-Atomen koordiniert, HIO_4 ist daher polymer und nicht wie HClO_4 monomer.

9.3.4 Sauerstofffluoride

In diesen Verbindungen ist Sauerstoff stets positiv polarisiert. OF_2 ist wie H_2O ein gewinkeltes Molekül. Die Verbindung ist sehr giftig. O_2F_2 hat eine dem Wasserstoffperoxid analoge Struktur. Beide Verbindungen oxidieren und fluorieren gut.

9.3.5 Pseudohalogene

Einige zwei- und dreikernige Verbindungen ähneln in ihrem chemischen Verhalten den Halogenen so sehr, dass sie den Namen Pseudohalogene erhalten haben.

Beispiele:

Atomgruppe	CN	SCN	OCN	N_3
Ionen	CN^-	SCN^-	OSCN^-	N_3^-
	Cyanid	Thiocyanat	Cyanat	Azid
		(Rhodanid)		



Reaktionsverhalten von Cyanid-Ionen
Reaktionen des Thiocyanats

Analogien:

Die Pseudohalogene Dicyan $(\text{CN})_2$ und Dithiocyan (Dirhodan) $(\text{SCN})_2$ sind flüchtig. Die Pseudohalogene bilden Wasserstoffverbindungen, die allerdings schwächer sauer sind als die Hydrogenhalogenide. Am bekanntesten ist das stark giftige Hydrogencyanid (Blausäure) HCN . Sie bilden Verbindungen mit Halogenen (z.B. Bromcyan BrCN) und untereinander (z.B. Cyanazid CNN_3). In alkalischer Lösung erfolgt Disproportionierung:

$(\text{CN})_2 + 2\text{OH}^- \longrightarrow \text{CN}^- + \text{OCN}^- + \text{H}_2\text{O}$. Pseudohalogenidionen bilden schwerlösliche Silber-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-Salze. Es existieren Pseudohalogenkomplexe wie $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$, $[\text{Hg}(\text{N}_3)_4]^{2-}$ und $[\text{Hg}(\text{SCN})_4]^{2-}$.

9.4 Anwendungen

HF dient zum Glasätzen und -polieren, und wird zur Al-Herstellung gebraucht. Chlor ist ein weltweit grundlegendes industrielles Produkt (1992, $3 \cdot 10^6$ t, abnehmende Tendenz). Silberhalogenide sind wichtig bei photographischen Prozessen, weil sie sich unter Lichteinwirkung leicht zu elementarem Silber und Halogen spalten lassen (Schwärzung). HClO wird zur Desinfektion von Wasser benutzt. Chlorate werden zu Feuerwerks-, Sprengstoff- und Zündholzherstellung eingesetzt. NaClO_3 wirkt auch als Herbizid. NH_4ClO_4 findet als Raketentreibstoff Verwendung.

10 Wasserstoff – E1

Wasserstoff ist das einfachste, leichteste und am häufigsten aller Elemente im Kosmos (2/3 der Gesamtmasse). Er zeigt die höchste Diffusiongeschwindigkeit und die beste Wärmeleitfähigkeit aller Gase. Wasserstoff kann in drei verschiedenen Isotopen, Wasserstoff (H), Deuterium (D) und Tritium (T), auftreten. Wegen des grossen relativen Unterschiedes von H und D, treten signifikante Änderungen zwischen Verbindungen von H und D auf.

Tabelle 28: Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium

	H ₂	D ₂
Schmelzpunkt in K	14,0	18,7
Siedepunkt in K	20,4	23,7
Verdampfungsenthalpie un kJ/mol	0,117	0,197
Dissoziationsenergie bei 25°C in kJ/mol	436	444

Wasserstoff kann über viele chemische Reaktionen und spektroskopische Verfahren (NMR, Anregungsspektren) nachgewiesen werden. Palladium wird von Wasserstoff bereits unter Normalbedingungen reduziert.



Das entstandene HCl wird nachgewiesen.

10.1 Darstellungen

H₂ kann über viele Verfahren dargestellt werden.



Reaktionen der Alkalimetalle mit Wasser und Ethanol
Die Wasserelektrolyse

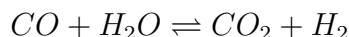
- unedles Metall + Wasser
- Wasserelektrolyse
- Kohlevergasung unter Bildung von Wassergas



- Steam-Reforming-Verfahren

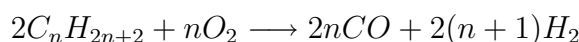


- Konvertierung von CO

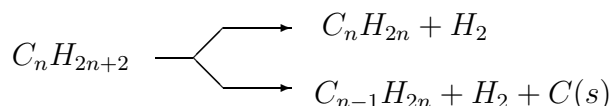


Für die Gleichgewichtskonstante gilt $K(830^\circ\text{C}) = 1$.

- Unvollständige Oxidation von schwerem Heizöl

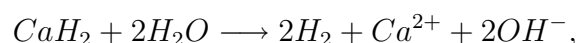


- Thermische Zersetzung (Cracken) von Kohlenwasserstoffen

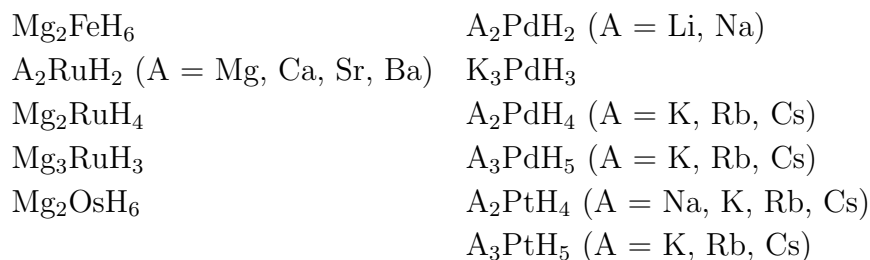


10.2 Verbindungen

Wasserstoff ist das Element mit der grössten Zahl bekannter Verbindungen. Die Wasserstoffverbindungen wurden bereits in den Gruppen der beteiligten Elemente besprochen. *CH*-Verbindungen gehören in den Bereich der organischen Chemie. Verbindungen mit positiv polarisiertem H oder kovalenten Bindungen nennt man auch **kovalente Hydride**. Daneben heissen Verbindungen mit negativ polarisiertem Wasserstoff **ionische** oder **salzartige Hydride** und solche mit metallischen Eigenschaften **metallische Hydride**. Salzartige Hydride reagieren mit Wasser zu unter *H*₂-Entwicklung,



und also basisch. Viele Übergangsmetalle bilden metallische Hydride. Besonders gut löst sich Wasserstoff in Palladium, wobei neben nichtstöchiometrischen auch definierte Verbindungen wie *Pd*₂*H* und *PdH* (Steinsalzstruktur) auftreten. Dihydride, *MH*₂, bilden z.B. Ti, V und Cr. In komplexen Hydriden wirkt Wasserstoff als Ligand am Übergangsmetall.



11 Edelgase – E18

Edelgase sind farblos, geruchlos, unbrennbar und ungiftig.

Tabelle 29: Gruppeneigenschaften der Edelgase

	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
Ornungszahl Z	2	10	18	36	54	86
Elektronenkonfiguration	$1s^2$	[He] $2s^2 2p^6$	[Ne] $2s^2 2p^6$	[Ar] $3d^{10}$ $4s^2 4p^6$	[Kr] $4d^{10}$ $5s^2 5p^6$	[Xe] $4f^{14} 5d^{10}$ $6s^2 6p^6$
Ionisierungsenergie in eV	24,6	21,6	15,8	14,0	12,1	10,7
Promotionsenergie	-	16,6	11,5	9,9	8,3	6,8
$np \rightarrow (n+1)s$ in eV						
Schmelzpunkt in °C	-272	-249	-189	-157	-112	-71
Siedepunkt in °C	-269	-246	-186	-153	-108	-62
Kritische Temperatur in °C	-268	-229	-122	-64	17	105
Van der Waals-Radien in pm	120	160	190	200	220	-
Farbe des in Gasentladungsröhren ausgestrahlten Lichts	gelb	rot	rot	gelbgrün	violett	weiss

In der Regel werden sie mittels physikalischer Methoden nachgewiesen.

11.1 Vorkommen und Darstellungen

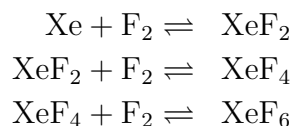
Während alle schwereren Edelgase in der Erdatmosphäre vorkommen, diffundiert Helium ebenso wie Wasserstoff mit der Zeit ins All und kann deshalb nur aus nicht erneuerbaren Quellen gewonnen werden. Die reichsten Vorkommen finden sich in Erdgasquellen in den USA (bis 8 Vol%).

11.2 Verbindungen

Nur mit den stärksten Oxidationsmitteln können Krypton, Xenon und Radon zur Reaktion gebracht werden.

Xenon reagiert mit Fluor nach folgenden Gleichgewichtsreaktionen schritt-

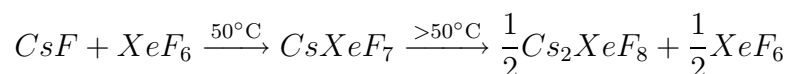
weise und exotherm:



Darstellungsbedingungen der Xenonfluoride:

	XeF ₂	XeF ₄	XeF ₆
Stoffmengenverhältnis Xe/F ₂	2:1	1:5	1:20
	400°C oder Mikrowellen	400°C , 6 bar	300°C , 60 bar

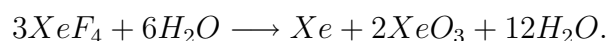
XeF₆ reagiert mit Alkalimetallfluoriden zu Fluoroxenaten



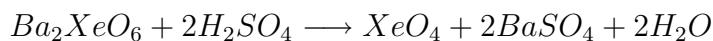
Neben den Fluoriden gibt es Oxidfluoride wie

XeO₂F₂, XeOF₄, XeO₃F₂ und XeO₂F₄

und die beiden Oxide, XeO₃ und XeO₄, die bei der Hydrolyse von XeF₄ und XeF₆



bzw. durch Zersetzung von Bariumperxenat



entstehen. XeO₄ ist stark endotherm



XeO₃ löst sich gut in Wasser.

Die Edelgasverbindungen bestehen aus Molekülen mit polaren kovalenten Bindungen.

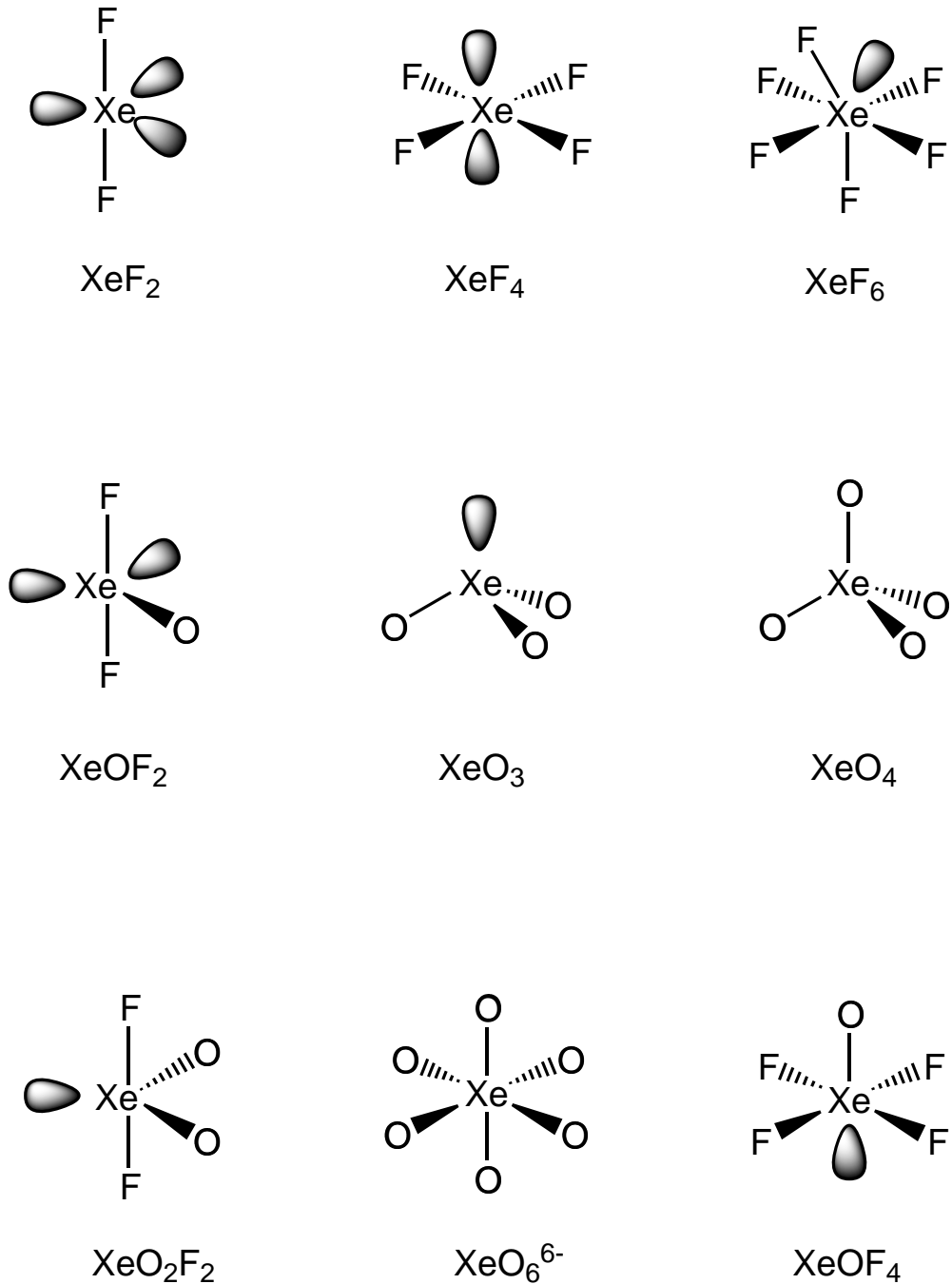


Abbildung 77: Strukturen einiger Xenonverbindungen.

Die Struktur des Moleküls XeF_6 ist oktaedrisch verzerrt. Dies ist nach dem VSEPR-Modell zu erwarten, da XeF_6 7 Elektronenpaare besitzt und zum AB_6E -Type gehört. Eine aus F-Atomen gebildete Dreiecksfläche wird aufgeweitet, damit das einsame Elektronenpaar Platz hat.

11.3 Anwendungen

Edelgase werden als Schutzgase (Glühlampen, Schweißtechnik, Ar) eingesetzt. In der Lichttechnik werden die elektronischen Anregungen und die damit verbundenen Lichtemissionen ausgenutzt (Gasentladungslampen, He-Ne-Laser). Für das Erreichen tiefster Temperaturen ist Helium unverzichtbar.

Index

- Abschirmung, 2
Achat, 65
Alan, *siehe* Aluminiumhydrid55
Alaun, 56
Albit, 82
Alkalimetalle, 9
Aluminium, 35, 55
Aluminiumhydrid, 55
Aluminosilicate, 82
Amide, 106
Ammoniak, 105
 Ausbeute, 103
 Kontakofen, 104
Anorthit, 82
Antimon, 98
Antimonate, 118
Antimonit, 101
Apatit, 96
Aquamarin, 28
Arsen, 95
Arsenik, 118
Arsenkies, 98
Auripigment, 101
Azan, *siehe* Amoniak105
Azide, 107
- Barium, 22
Baryt, 25, 28
Bayerverfahren, 40
Beryllium, 22, 33
Bismut, 93
Bismutglanz, 99
Bismutphosphat, 95
Blei, 61, 92
 Verbindungen, 89
Bleiakkumulator, 90
Bleibatterie, 92
Bleichromate, 91
- Bleiglanz, 65
Bleiweiss, 91
Bor, 35
Boran, 45
Borax, 52
Boraxperle, 52
Borazin, 50
Borgruppe, 35
Borid, 45
Bornitrid, 59
Brom, 147
Bronzieren, 91
- Cäsium, 9
Cölestin, 25
Calcinierung, 83
Calcit, 28
Calcium, 22
Calgon, 123
Carbaborane, 49
Carbide, 68
Carbonat, 19
Chacogene, 124
Chalkogenide, 113
Chemilumineszenz, 98
Chlor, 147
Chromgelb, 91
Chromrot, 91
Cluster, 55
Coelestin, 28
Cyanide, 72, 91
Cyanidlaugerei, 91
- Destillation
 fraktionierte, 128
diadocher Ersatz, 80
Diamant, 63
Diazan, *siehe* Hdrazin106

- Diazene, *siehe* Dimin107
Diimin, 107
Doppelsuperphosphat, 118
Dowsverfahren, 12
Dreizentrenbindung, 43
- Edelgase, 160
Elektride, 19
Elektronenaffinität, 5
Elektronenmangelverbindungen, 29
Erdalkalimetalle, 22
- Füllstoff, 91
Fayence, 87
Feldspat, 87
Feldspate, 82
flüssige Luft, 128
Fluor, 147
Fluorit, 149
Fluoroaluminat, 57
Flussäure, 151
Fullerene, 63
- Galenit, 65
Gallium, 35, 55
Germane, 73
Germanium, 61, 91
Getter, 34
Gips, 28
Glaubersalz, 19
Glimmer, 91
Graphit, 63
Graphitfluorid, 66
Grauspiessglanz, 98
Grignardverbindungen, 32
- Haber-Bosch-Verfahren, 102, 109
Hakaphos, 123
Halbleiter, 58
Halt, 13, 149
Halogene, 147
Halogenid, 18
- Halogenide, 53, 119
Halogenverbindungen, 112
Harnstoff, 72
Hexachloroplatinat, 10
Hochtemperaturleiter, 59, 91
Hochtemperatursupraleiter, 123
Hostafflon, 152
Hydrazin, 106
Hydrid, 13
Hydride, 159
Hydridoborate, 49
Hydroxyd, 17
- Imiden, 106
Indium, 35, 55
Inertgas, 33
Intercalation, 21
Interhalogenverbindungen, 149
Interkalationsverbindungen, 66
Iod, 147
Ionisierungsenergie, 4
Isotypie, 26
- Königswasser, 110
Kalium, 9
Kaolin, 87
Kaolinit, 91
Keramik, 87
Kohlendioxid, 71
Kohlenmonooxid, 70
Kohlenstoff, 61
Komproportionierung, 58
Korrosionsschutzmittel, 123
Korund, 59
- Lachsgas, 110
Lanthanoide, 60
Lapislazuli, 84
Lebensmittelkonservierung, 122
Letternmetall, 92
Lindeverfahren, 125
Lithium, 9, 10

- Luminophore, 123
- Magnesium, 22
- Magnesiumammoniumarsenat, 95
- Magnesiumuranylacetat, 10
- Malerfarben, 91
- Milchglas, 86
- Molybdato-phosphat, 95
- Monokieselsäure, 79
- Monoplumban, 73
- Morin, 38
- Mumifizierung, 56
- Muskovit, 82
- N-O-Verbindungen, 108
- Natrium, 9
- Natrium-nitrosyl-prussiat, 108
- Natrium-pentacyano-nitroso-ferrat(III),
108
- Natriumnitrat, 19
- Nesslers Reagenz, 95
- Nitrate, 110
- Nitren, 108
- Nitride, 106
- Nitrite, 111
- Nitrocobaltat, 10
- Nitrophoska, 123
- Nitrosamine, 122
- Nitrosylhalogenide, 113
- Nitrylhalogenide, 113
- Oleum, 142
- Orthoborate, 52
- Orthoklas, 82
- Orthophosphorsäure, 114
- Ostwald-Verfahren, 108
- Oxidationszahl, 9
- Oxosäure, 19
- Pökelsalze, 122
- Passivierung, 22
- Perborate, 52
- Periodensystem, 1
- Phosgen, 72
- Phosphatdünger, 123
- Phosphor, 95
- Modifikationen, 97
- Sauerstoffsäuren, 116
- Vorkommen, 96
- weiss, 96
- Phosphorverbindungen, 113
- Plumban, 73
- Pnictide, 93
- Polonium, 124
- Polyborane, 49
- Porzellan, 87
- Prussiat, 108
- Pseudohalogene, 156
- PTFE, 152
- Pyrit, 135
- Quarz, 91
- Quarzdruse, 65
- Quarzgläser, 91
- Raketentreibstoff, 107
- Rasierstein, 56
- Realgar, 98
- Rhemaniaphosphat, 123
- Rubidium, 9
- Rubin, 40
- Salpetersäure, 109
- Salzsäure, 151
- Saphir, 40
- Sauerstoff
- Nachweis, 125
- Vorkommen, 125
- Sauerstoffverbindungen, 15, 50
- Schleifmittel, 91
- Schmelzelektrolyse, 26
- Schrägbeziehung, 37
- Schwarzpulver, 122
- Schwefel, 124, 135

-
- Schwefelsäure
 konzentrierte, 142
Schwefelverbindungen, 111, 119
Schwerspat, 25
Schwingquarz, 91
Selen, 124
Seltenerdmetalle, 60
Silane, 73
Silanole, 88
Silicium, 61
Silicone, 88, 91
Silikatglas, 85
Singuletsauerstoff, 129
Solvay-Prozess, 19
Stannane, 73
Steinsalz, 13
Stickoxide, 109
Stickstoff, 93
 Nachweis, 93
 Oxide, 108
 Verhalten, 102
Stickstoffixierung, 102
Strontianit, 25
Strontium, 22
Struktur
 mesoporöse, 83
 nanogrosse, 83
Superphosphat, 118

Talk, 91
Teflon, 152
Tellur, 124
Tetraethylblei, 75
Tetraiodobismutat, 95
Thallium, 35, 55
Trimethylchlorsilan, 75
Triplettsauerstoff, 128
Trockenmittel, 123

Ultramarin, 84

Wasserglas, 79

Wasserstoff, 158
Wasserstoffperoxid, 136
Weisspigment, 91
Werkblei, 91
Witherit, 25

Xenonfluoride, 161

Zeolithe, 83
Zinkblende, 135
Zinkphosphat, 123
Zinn, 61
Zinnober, 135
Zinnstein, 89