

# 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

<b>1</b>	<b>Aufbau des Periodensystems der Elemente</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Hauptgruppenmetalle</b>	<b>9</b>
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
<b>3</b>	<b>Erdalkalimetalle</b>	<b>22</b>
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

<b>4</b>	<b>Elemente der Borgruppe</b>	<b>35</b>
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
<b>5</b>	<b>Seltenerdmetalle</b>	<b>60</b>
5.1	Anwendungen . . . . .	60
<b>6</b>	<b>Kohlenstoffgruppe – E14</b>	<b>61</b>
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

<b>7</b>	<b>Elemente der Pnictidgruppe – E15</b>	<b>93</b>
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
<b>8</b>	<b>Chalcogene – E16</b>	<b>124</b>
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
<b>9</b>	<b>Halogene – E17</b>	<b>147</b>
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
<b>10</b>	<b>Wasserstoff – E1</b>	<b>158</b>
10.1	Darstellungen . . . . .	158
10.2	Verbindungen . . . . .	159
<b>11</b>	<b>Edelgase – E18</b>	<b>160</b>
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 $\text{MeO}_2$ . . . . .	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	$\beta$ -Cristobalit . . . . .	27
15	Dissoziationsdrücke $P_{\text{CO}_2}$ der Erdalkalimetallcarbonate. . . . .	31
16	Das Phänomen der Doppelbrechung . . . . .	32
17	Schrägbeziehung zwischen Bor und Silicium . . . . .	37
18	$\text{B}_{12}$ -Ikosaeder (Zwanzigflächner) . . . . .	39
19	Koordination der $\text{B}_{12}$ -Ikosaeder . . . . .	39
20	Schmelzelektrolyse von Aluminiumoxid . . . . .	41
21	Die $\alpha$ -Galliumstruktur . . . . .	42
22	Hexagonale- und kubisch dichteste Kugelpackung. . . . .	42
23	Ausbildung von $\pi$ -Bindungen am Beispiel von $\text{BF}_3$ . . . . .	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 $\text{C}_{60}$ -Molekül (Buckminsterfulleren). . . . .	64
33	Graphitverbindungen . . . . .	66
34	Das Kaliumgraphit $\text{C}_8\text{K}$ . . . . .	67
35	Struktur von Calciumcarbid $\text{CaC}_2$ . . . . .	69
36	Struktur von Siliciumcarbid und Diamant . . . . .	70
37	Mellithsäureanhydrid $\text{C}_{12}\text{O}_9$ . . . . .	71
38	Die Silane . . . . .	74

39	Konformation des $\text{SnCl}_2$ -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 $\text{SiO}_4$ -Tetraedern . . . . .	87
47	Schema des Bleiakkumulators . . . . .	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 $\alpha$ -Bismuth . . . . .	101
56	Ammoniakausbeute bei der Synthese . . . . .	103
57	Kontaktöfen (schematisch) für die Ammoniak-Synthese. . . . .	104
58	Energieprofil der $\text{NH}_3$ -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 $\text{P}_4\text{S}_n$ ( $n=3 - 10$ ). . . . .	120
62	Schema der Luftverflüssigung nach Linde . . . . .	126
63	Die Isothermen für 1 mol (= 44 g) Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ ) . . . . .	127
64	Fraktionierte Destillation flüssiger Luft. . . . .	128
65	Elektronenanordnungen und Energieniveaus von Sauerstoff . . . . .	129
66	Bildung der $\pi$ -Molekülorbitale im $\text{O}_3$ -Molekül. . . . .	130
67	Das S-8-Molekül . . . . .	131
68	Phasendiagramm des Schwefels . . . . .	133
69	Struktur von $\alpha$ -Polonium . . . . .	135
70	Struktur des $\text{H}_2\text{O}_2$ -Moleküls. . . . .	136
71	Energieniveaudiagramme für die Teilchen $\text{O}_2^+$ , $\text{O}_2$ , $\text{O}_2^-$ ; $\text{O}_2^{2-}$ . . . . .	137
72	$\text{SO}_2$ -Emissionen in der Bundesrepublik Deutschland . . . . .	140
73	Struktur von $\text{SeO}_2$ . . . . .	144
74	Molekülgeometrie der Interhalogenverbindungen . . . . .	150
75	Semipolare Bindung am Beispiel von $\text{ClO}_2^-$ . . . . .	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

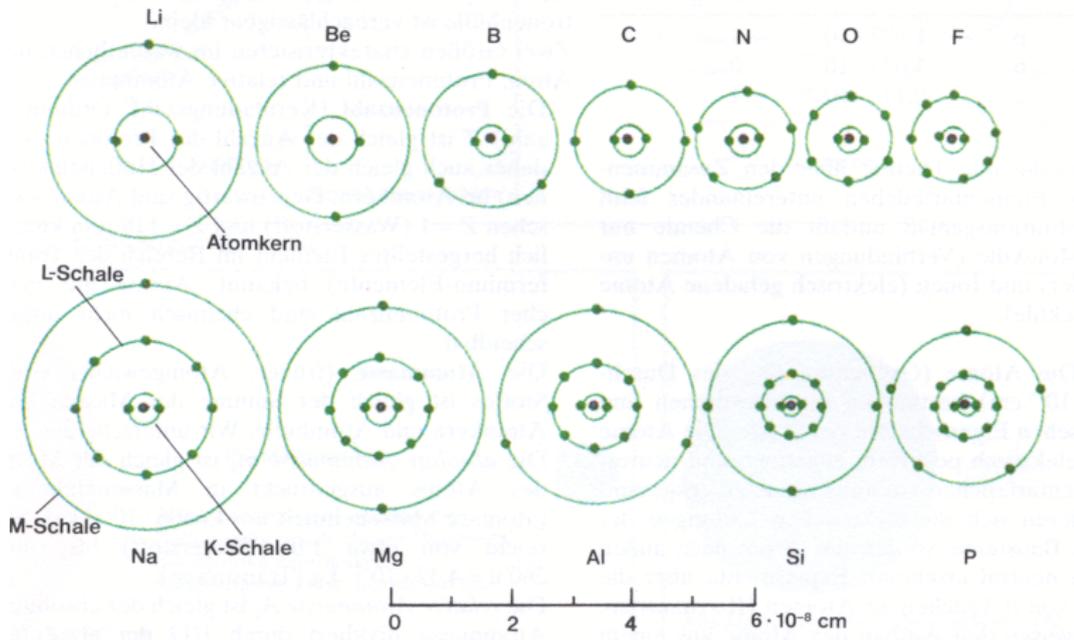


Abbildung 1: Änderung der Atomgrößen mit steigender Ordnungszahl innerhalb einer Periode

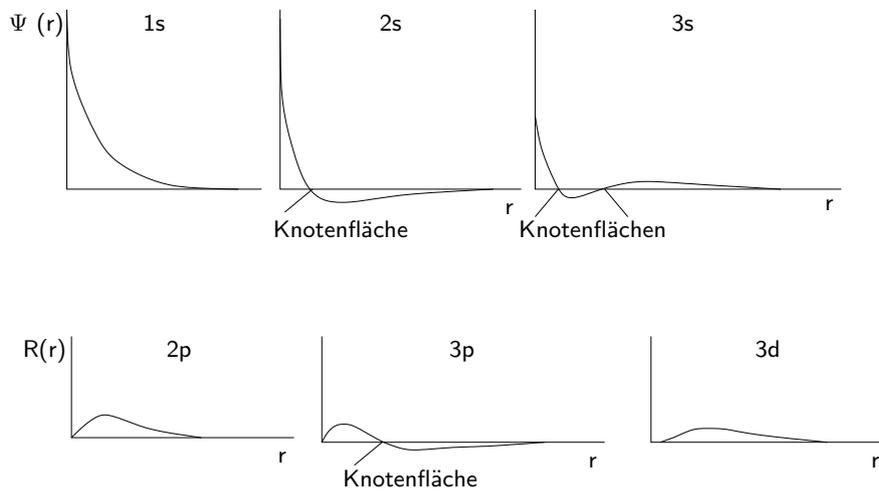


Abbildung 2: Radialverteilungsfunktionen für ein Ein-Elektronen-Atom

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 <sup>1</sup>	s <sup>2</sup>	d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>	p <sup>1</sup>	p <sup>2</sup>	p <sup>3</sup>	p <sup>4</sup>	p <sup>5</sup>	p <sup>6</sup>
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.

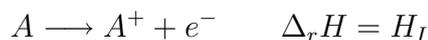
Die Ionisierungsenergien  $H_I$  geben die unvollständige Abschirmung der Kernladung wieder.

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. Eingeklammerte 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
-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------	-----------

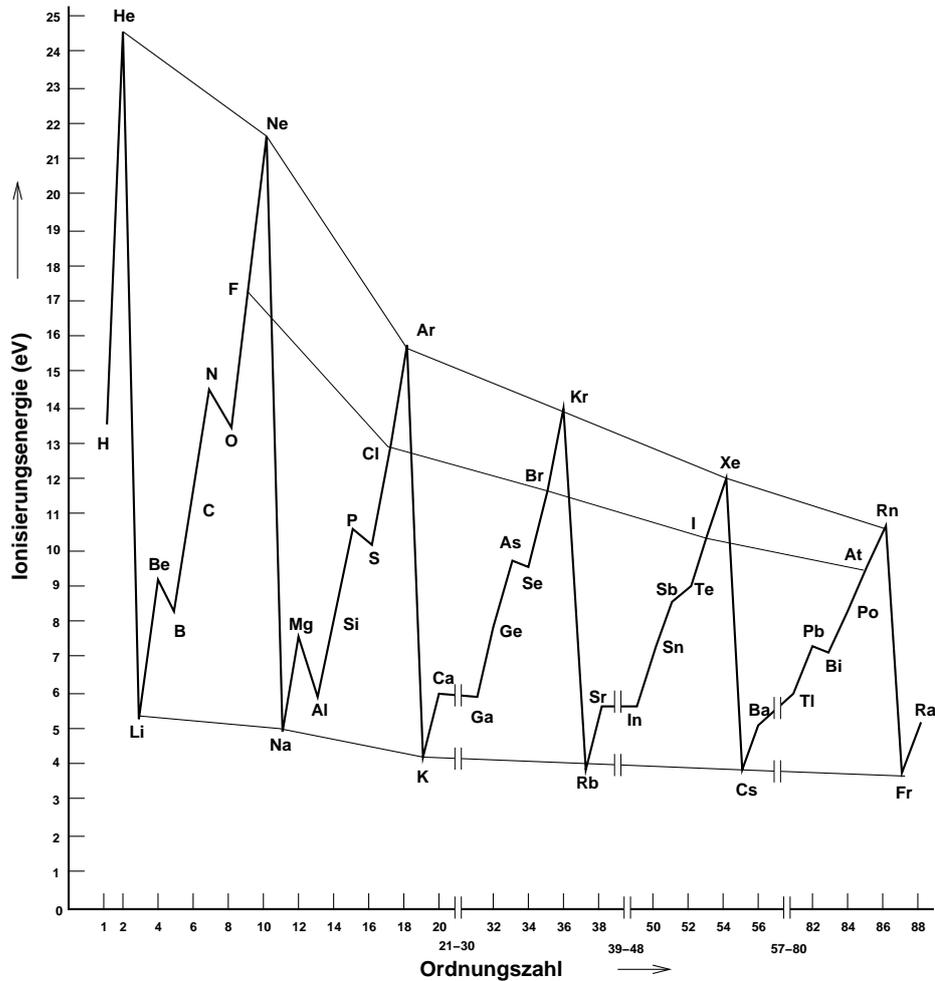


Abbildung 4: Ionisierungsenergie der Hauptgruppenelemente. Die Ionisierungsenergie spiegelt direkt den Aufbau der Elektronenhülle in Schalen und Unterschalen wider. Die Stabilität voll besetzter ( $s^2$ ,  $s^2p^6$ ) und halbbesetzter ( $s^2p^3$ ) Unterschalen ist an den Ionisierungsenergien abzulesen. 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  $\xi$  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.

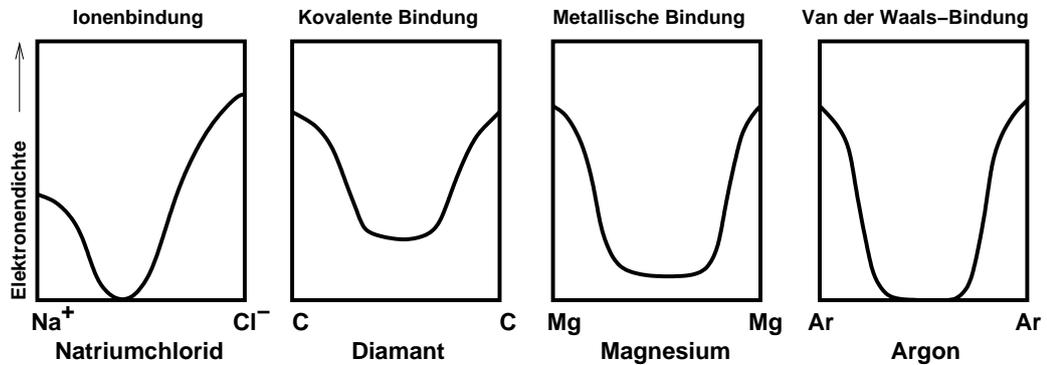


Abbildung 5: Schematischer Verlauf der Elektronendichte zwischen benachbarten Gitterbausteinen in Kristallgittern mit unterschiedlichen Bindungsarten

---

## 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.  $E^\circ$  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 <sup>1</sup>	$NaCl$
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 <sup>1</sup>	[Ne]3s <sup>1</sup>	[Ar]4s <sup>1</sup>	[Kr]5s <sup>1</sup>	[Xe]6s <sup>1</sup>
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 $r(\text{Me}^+)$ für KZ6 in pm	76	102	138	152	167
Hydratationsenthalpie von $\text{Me}^+$ 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 <sup>3</sup>	0,53	0,97	0,86	1,53	1,90
Dissoziationsenergie von $\text{Me}_2$ -Molekülen in kJ/mol	111	75	51	49	45
Standardpotenzial in V	-3,04	-2,71	-2,92	-2,92	-2,92



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

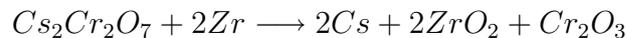


Eutektische Schmelze  $LiCl / KCl$

Kalium kann durch Reduktion von  $KCl$  mit Na dargestellt werden



und Rb und Cs durch Reduktion der Dichromate mit Zirkon



**Mineralienbilder:**

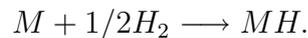
- Steinsalz<sup>a</sup> (Halit, Steinsalz)

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

## 2.3 Chemisches Verhalten

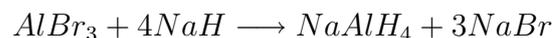
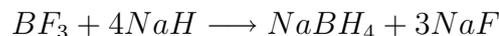
### 2.3.1 Hydride

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.

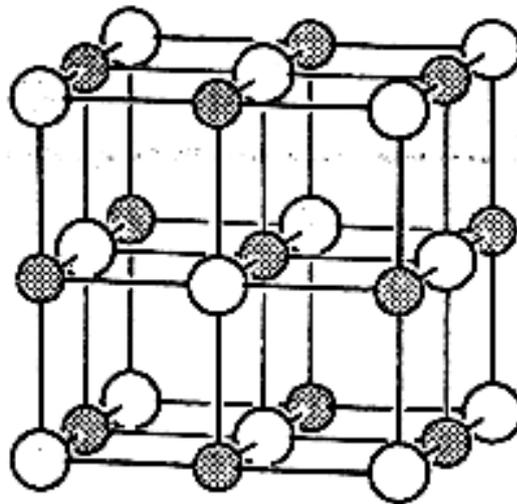


Abbildung 7: Steinsalzstruktur

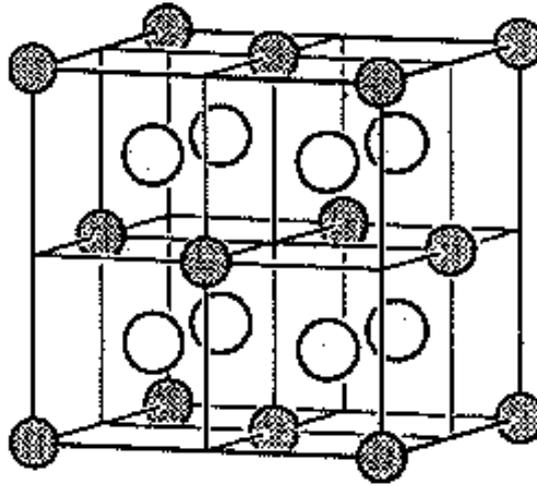


Abbildung 8: Fluorit-Typ

### 2.3.2 Sauerstoffverbindungen

Bei den Sauerstoffverbindungen unterscheidet man

- **Oxide** –  $M_2O$ ,<sup>+1 -2</sup>  
die mit anti-Fluoritstruktur ( $CaCl_2$ ) auftreten:

Die Oxide sind relativ stabil und zersetzen sich erst oberhalb von  $500^\circ\text{C}$ .

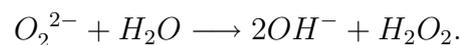
$Li_2O$  und  $Na_2O$  sind weiss,  $K_2O$  gelblich,  $Rb_2O$  gelb und  $Cs_2O$  orange.

- **Peroxide** –  $M_2O_2$ <sup>+1 -1</sup>

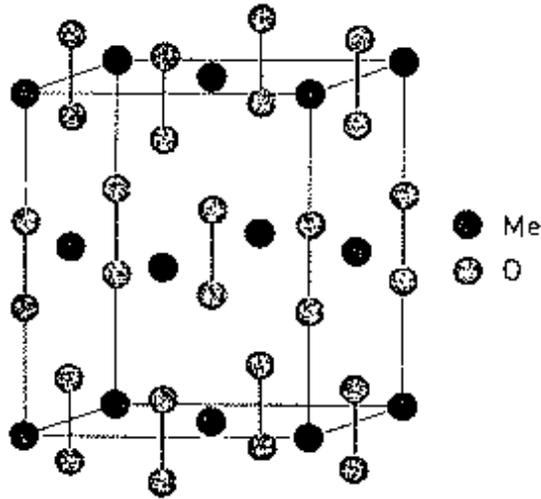
$Na_2O_2$  entsteht beim Verbrennen von Natrium in Sauerstoff



und ist bis  $500^\circ\text{C}$  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  $\text{MeO}_2$  (Me = K, Rb, 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  $O_3^-$ .

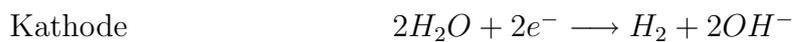
- **Suboxide** –  $Cs^{\overset{+2/7}{-2}}O, Cs^{\overset{+1/2}{-2}}O, Cs^{\overset{+6/11}{-2}}O_3$   
Die Suboxide sind metallische Leiter.  $Cs_{11}O_3$  hat eine geringere Ionisierungsenergie als Cs!

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

	$O_2^{2-}$	$O_2^-$	${}^3O_2$	$O_2^+$
$\sigma_p^*$	$\square$	$\square$	$\square$	$\square$
$\pi^*$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\uparrow$	$\uparrow$ $\square$
$\pi$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$
$\sigma_p$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s^*$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$\sigma_s$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$
$r_{OO}$	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:



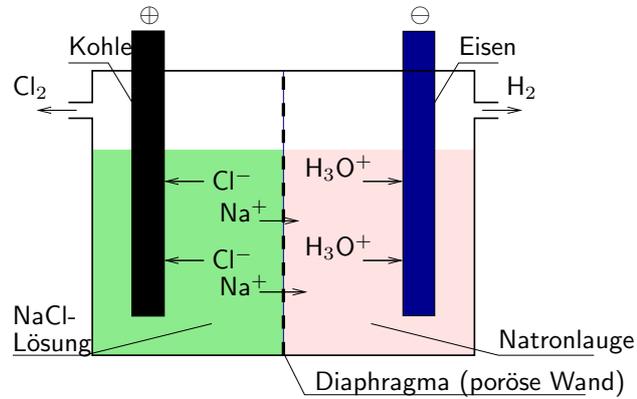
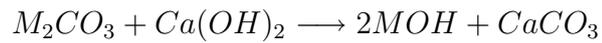


Abbildung 10: Elektrolyse einer NaCl-Lösung nach dem Diaphragmverfahren

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.

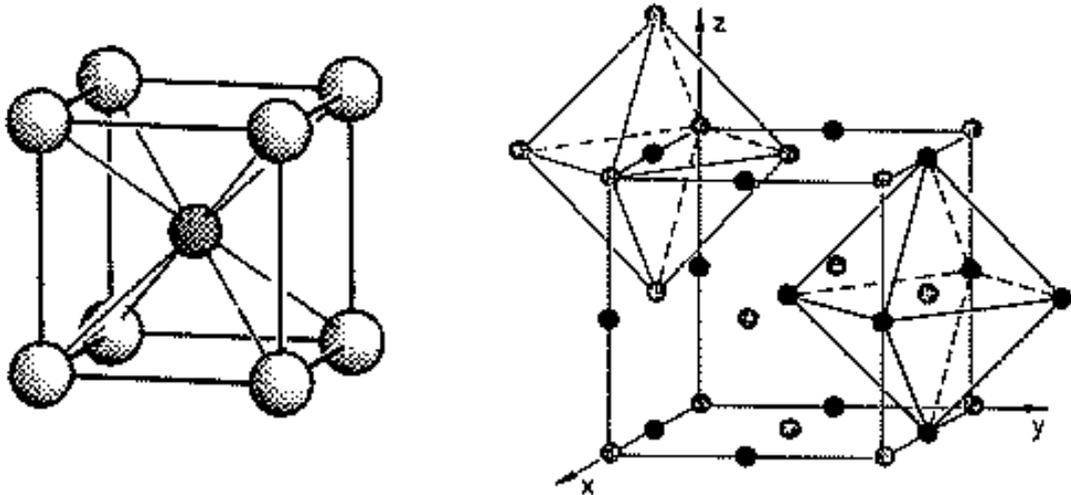
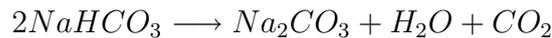


Abbildung 11: links: CsCl-Gitter, kubisch, innenzentriert, KZ 8  
rechts: NaCl-Gitter, kubisch, flächenzentriert, KZ 6

### 2.3.5 Salze von Oxosäuren

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



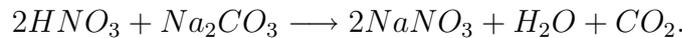
Das schwerlösliche Natriumhydrogencarbonat fällt aus und wird thermisch zersetzt.

**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

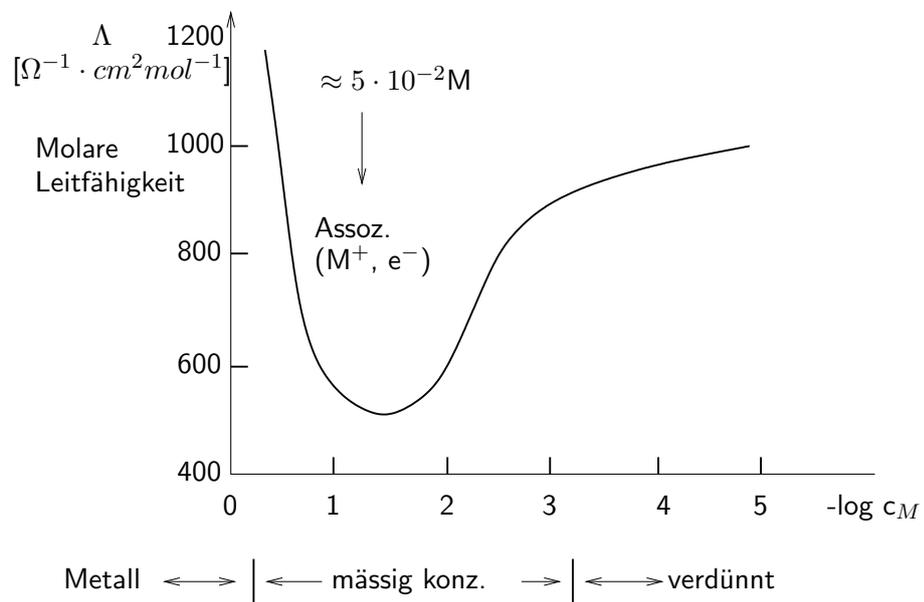


Abbildung 12: Molare Leitfähigkeit von Alkalimetalllösungen

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.  $E^\circ$ )
- 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.

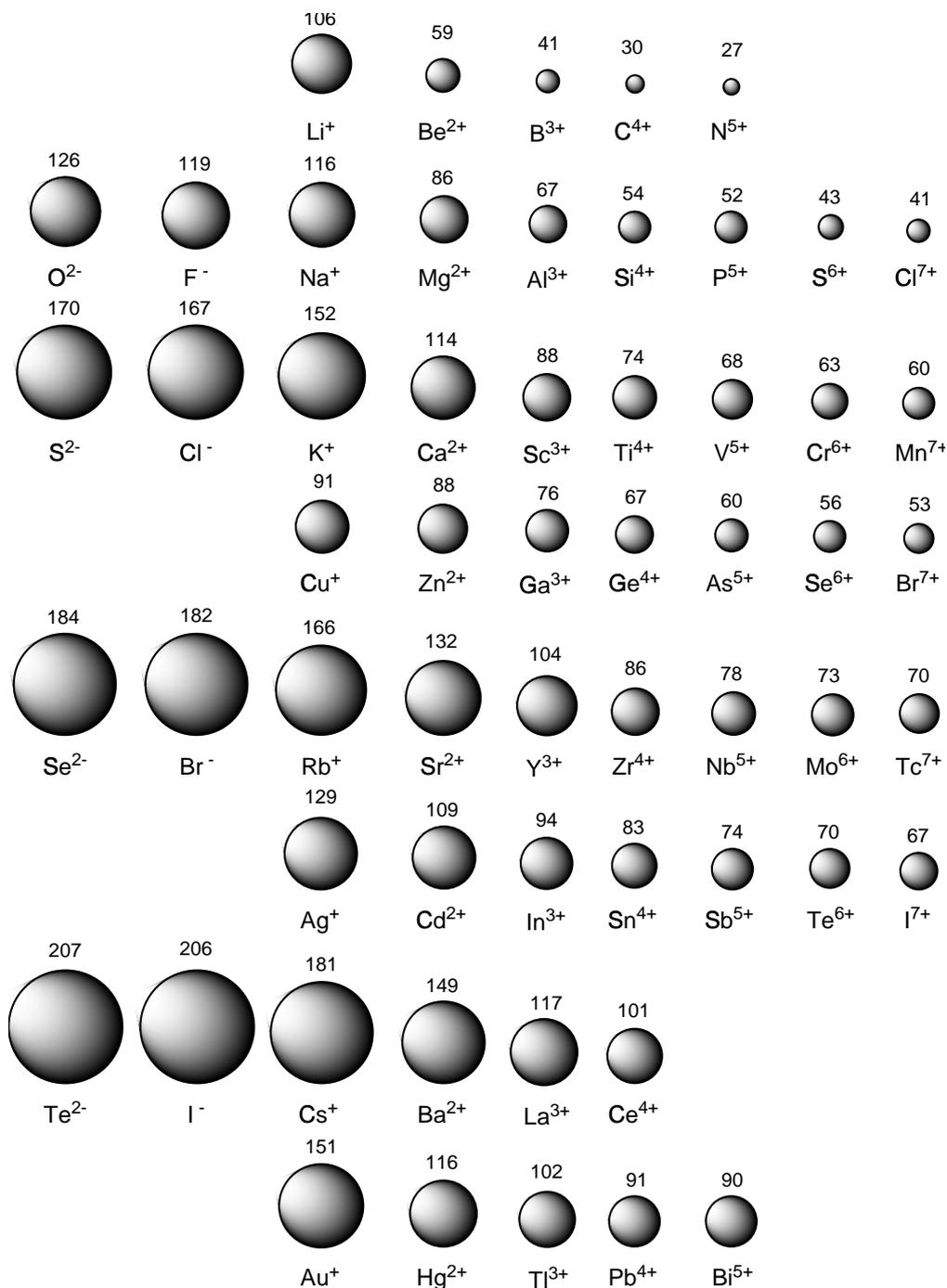


Abbildung 13: Effektive Kristallionenradien der Elemente (Koordinationszahl 6) nach R. D. SHANNON. Die Radien sind in Pikometer (pm) angegeben.

### 3.1 Nachweis

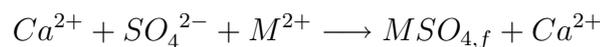
Auch einige Erdalkalimetalle zeigen typische Flammenfärbungen:

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)<sup>2</sup> 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 <sup>3</sup>	$(CaSO_4)(H_2O)_2$
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)	$BaSO_4$

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

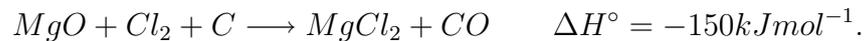
Die gängigsten Darstellungsverfahren für die Elemente sind

1. **die Schmelzelektrolyse**

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

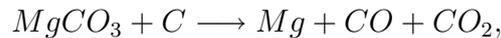


$MgCl_2$  muss wasserfrei hergestellt werden, nach



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

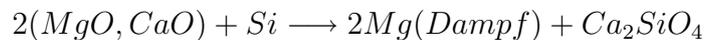
Die Gesamtreaktion lautet also bzw.



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

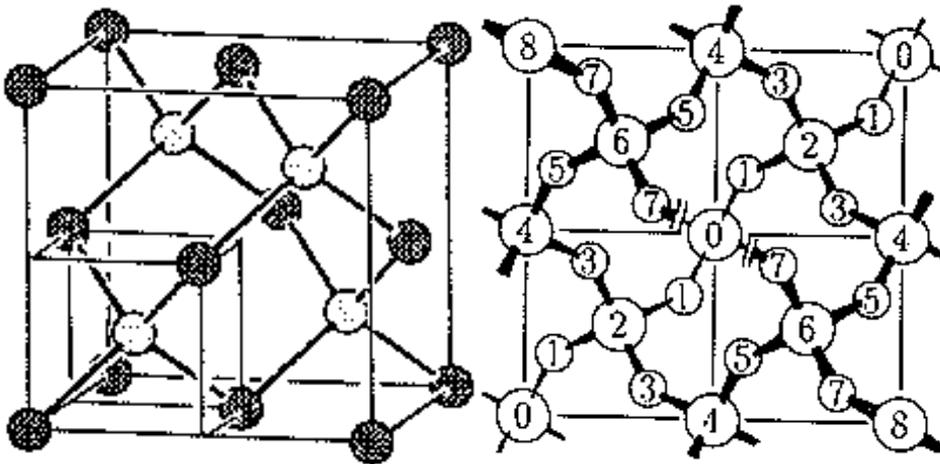


Abbildung 14: Momentaufnahme der Elementarzelle von  $\beta$ -Cristobalit. Die Zahlen geben die Höhe der Atome als Vielfache von  $\frac{1}{8}$  in Blickrichtung an. Unterhalb von  $240^\circ\text{C}$  sind die  $SiO_4$ -Tetraeder in etwas anderer Art gegenseitig verdreht ( $\alpha$ -Cristobalit)

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.

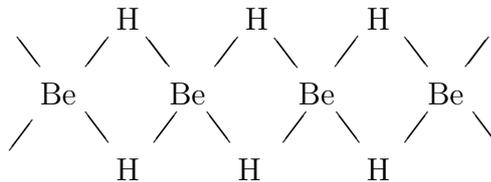
#### Mineralienbilder:

- Aquamarin<sup>a</sup>
- Calcit
- Coelestin
- Baryt
- Gips (Sandrose)

<sup>a</sup><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

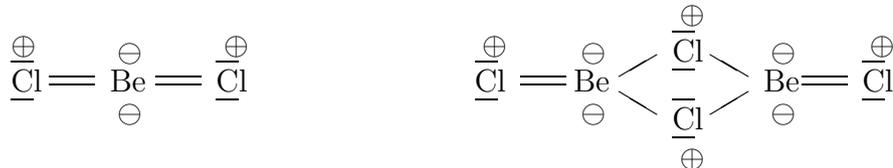
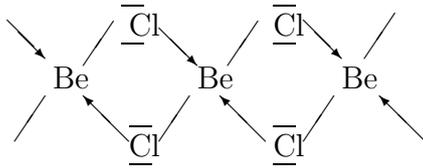
Alle Halogenide der Zusammensetzung  $MX_2$  (M=Be-Ba; X=F-I) sind bekannt.  $BeF_2$  ist lösl. in Wasser und bildet mit Fluoriden Fluoroberyllate



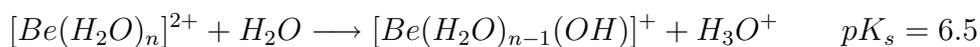
(Hiermit deutet sich eine Tendenz zur Komplexbildung an).

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:



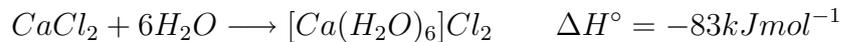
Wässrige Lösungen von  $BeCl_2$  reagieren sauer:



$CaCl_2$  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  $29^\circ C$  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 $^\circ C$	2530	2642	2587		
Rk. mit $H_2O$	–	–	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  $10^8 t$  hergestellt und ist die billigste industrielle Base.



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

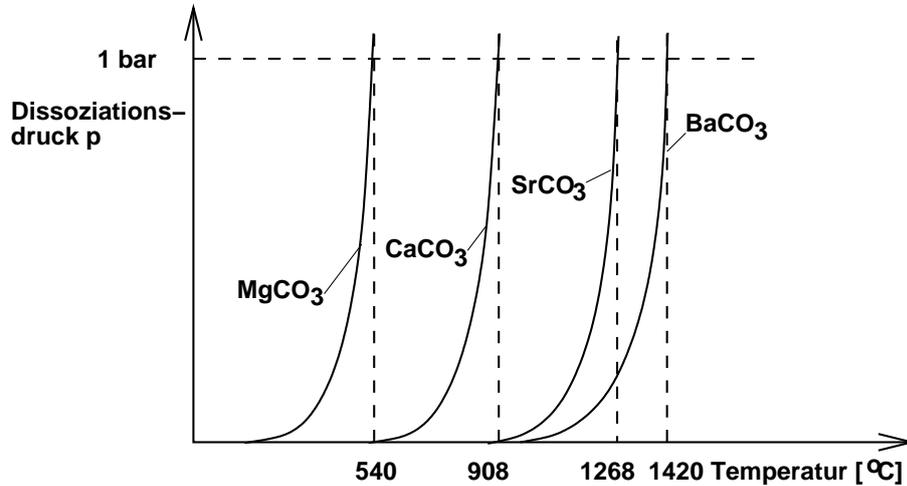
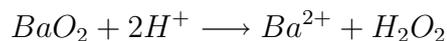


Abbildung 15: Dissoziationsdrücke  $P_{CO_2}$  der Erdalkalimetallcarbonate.

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.

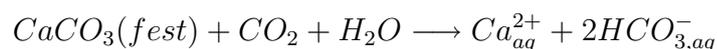
Bei starkem Erhitzen mit der Knallgasflamme strahlt  $CaO$  ein helles, weisses Licht aus (Drummondsches Kalklicht).

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)<sup>4</sup> zeigt das Phänomen der **Doppelbrechung** (s. a. Abb. 16).

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



## Wasserhärte und Enthärtung

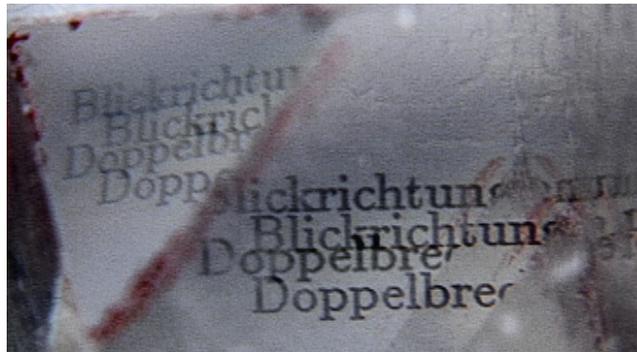
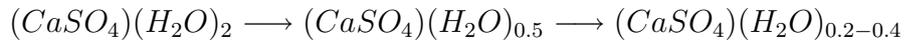


Abbildung 16: Das Phänomen der Doppelbrechung

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  $1200^\circ\text{C}$  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.

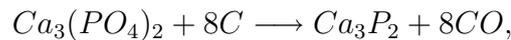


### 3.3.6 Carbide und Nitride

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.

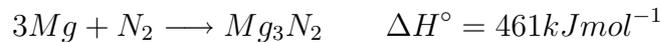
Durch Reaktion mit Stickstoff erhält man den Kalkstickstoffdünger



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 <sup>3+</sup>	-0,87*	-1,68	-0,53	-0,34	+0,72
Me/Me <sup>+</sup>	—	—	—	—	-0,34
Me <sup>+</sup> /Me <sup>3+</sup>	—	—	—	—	+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)<sub>3</sub>

Tabelle 7: Boreigenschaften

	B	Al	Ga	In	Tl
Modifikationen	Modifikationen mit kovalenten Bindungen	Metallische Modifikationen			
		kdp	—	kdp <sub>verzerrt</sub>	hdp
Dichte in g/cm <sup>3</sup>	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

\*  $\alpha$ -rhomboedrisches Bor\*\*  $\beta$ -rhomboedrisches Bor

	Li	Be	B	C	N	O	F
Zunahme des metallischen Charakters ↓	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	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

Nichtmetalle

Abbildung 17: Schrägbeziehung zwischen Bor und Silicium

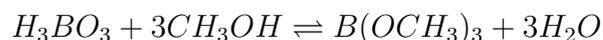
Eine deutliche **Schrägbeziehung** findet man zwischen Bor und Silicium (vergl. Abb. 17). (Elektronegativität= 2.0, 1.7; Halbmetalle / Halbleiter; Oxide bilden Gläser). Auch zur Chemie der  $d^1$ -Metalle Sc, Y und La gibt es Beziehungen. Der Unterschied zwischen B und Al ist nicht so gross, wie in vielen 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  $\beta$ -rhomboedrische Form, deren Struktur eine Anordnung aus 13  $B_{12}$ -Einheiten besteht, die wiederum ikosaedrisch angeordnet sind und dabei automatisch ein fullerenartiges Arrangement bilden.

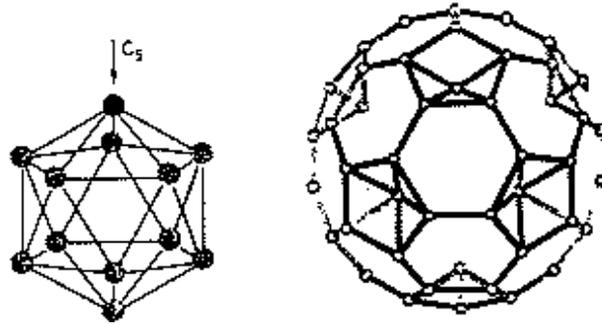


Abbildung 18:  $B_{12}$ -Ikosaeder (Zwanzigflächner).

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).

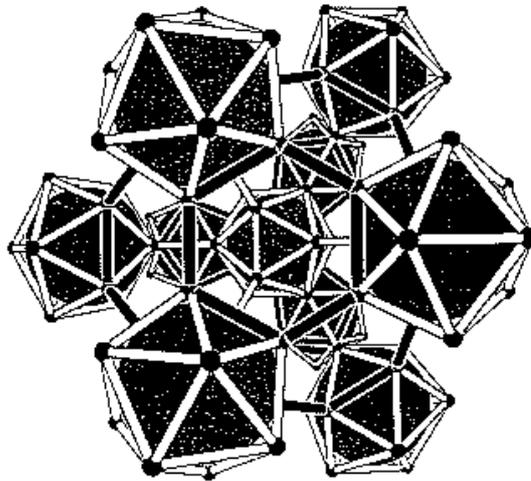


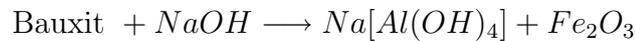
Abbildung 19: Koordination der  $B_{12}$ -Ikosaeder

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

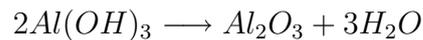
Tabelle 8: Härteskala nach MOHS (nach RAMDOHR und STRUTZ)

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 <sup>5</sup>	3	3,75	6,99	6,25
Fluorit <sup>6</sup>	4	4,2	12,1	12,5
Apatit	5	5,4	25,7	25,0
Feldspat	6	30,8	49,5	50,0
Quarz <sup>7</sup>	7	100	100	100
Topas <sup>8</sup>	8	146	143	200
Korund	9	833	342	400
Diamant <sup>9</sup>	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)**<sup>10</sup> und mit Eisen und Titan **Saphir (grün)**; beides sind Edelsteinarten.

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

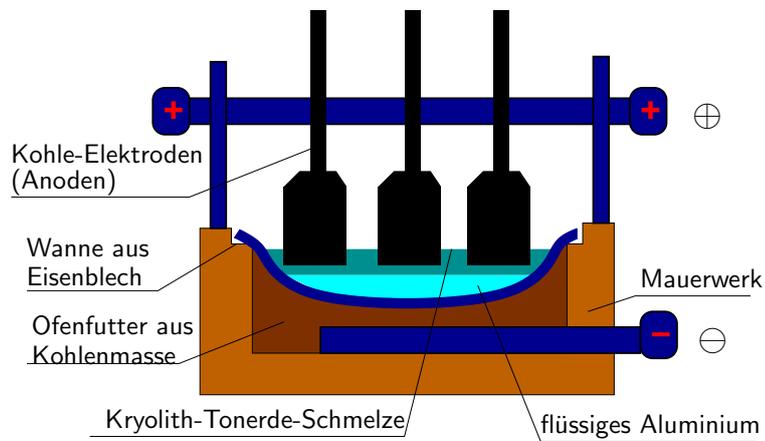


Abbildung 20: Aluminiumherstellung durch Schmelzflusselektrolyse von Aluminiumoxid  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Gallium, Indium und Thallium treten in der Natur nur in geringen Mengen auf. Die ersteren zwei zusammen mit Zinkblende,  $\text{ZnS}$  und Tl mit Pyrit,  $\text{FeS}_2$ . 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).

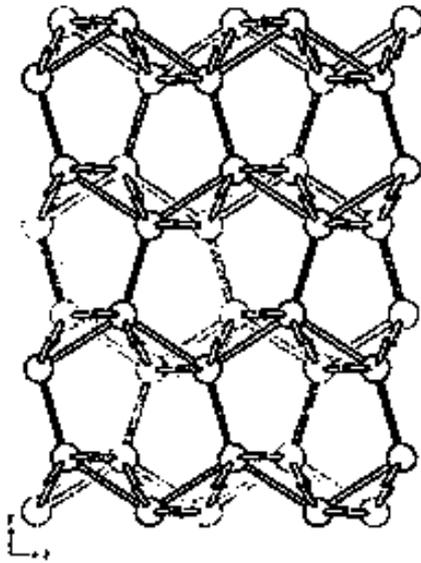


Abbildung 21: Die  $\alpha$ -Galliumstruktur entlang der x-Achse oder auf die Kanten der Schichten gesehen. Die starken Bindungen zwischen den Schichten sind als dreifache Verbindungen gezeichnet.

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

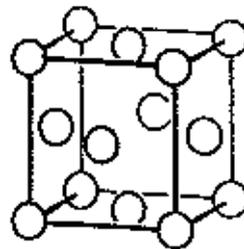
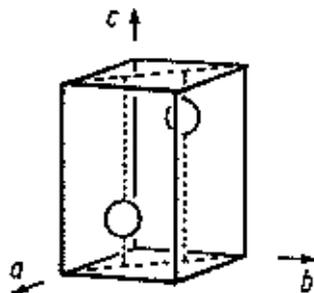
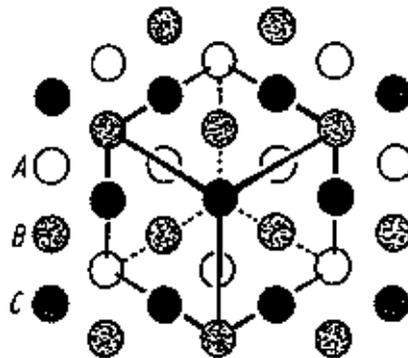
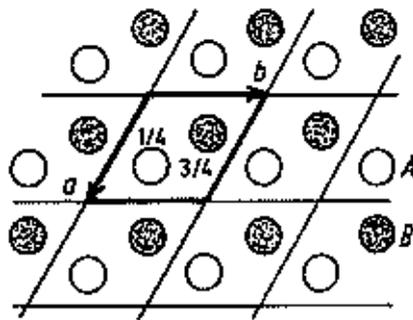


Abbildung 22: Hexagonale- und kubisch dichteste Kugelpackung.

**Mineralienbilder:**

- Smaragd<sup>a</sup>
- Lapislazuli
- Turmalin
- Rubin

<sup>a</sup><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  $\pi$ -Bindungen gegeben:

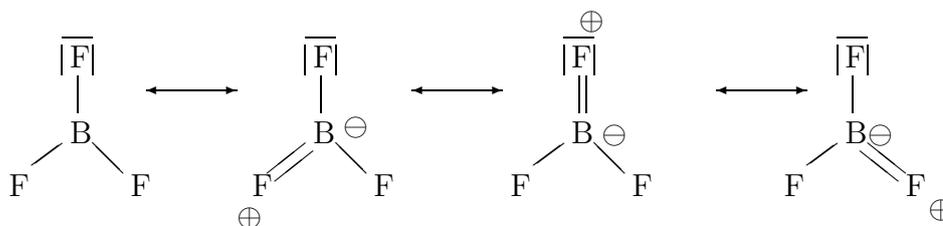
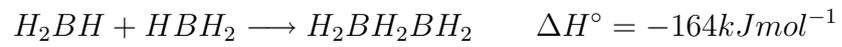


Abbildung 23: Ausbildung von  $\pi$ -Bindungen am Beispiel von  $BF_3$ . Das Boratom bildet mit nichtbindenden Elektronen der F-Atome  $\pi$ -Bindungen. Durch die delokalisierte  $\pi$ -Bindung verkürzt sich die Bindungslänge auf 130 pm (B–F 145 pm, B=F 125 pm), die Lewis-Acidität verringert sich.

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

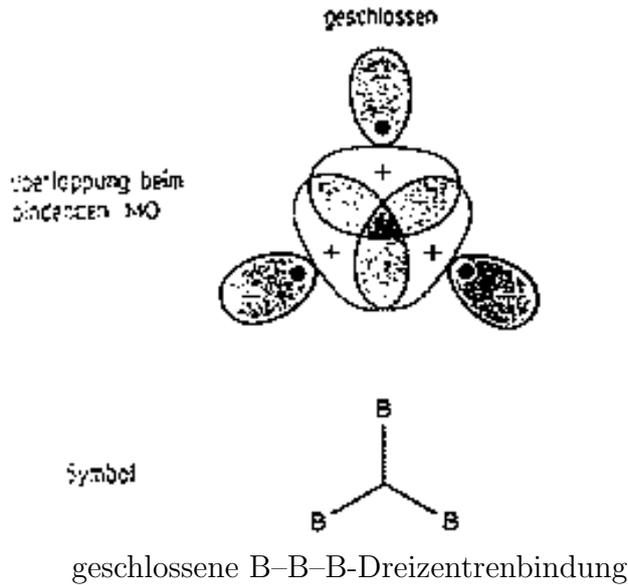
Durch Dimerisierung bzw. Polymerisierung kann mit solchen Monomeren ein neuer Bindungstyp aufgebaut werden, die **Dreizentrenbindung**.



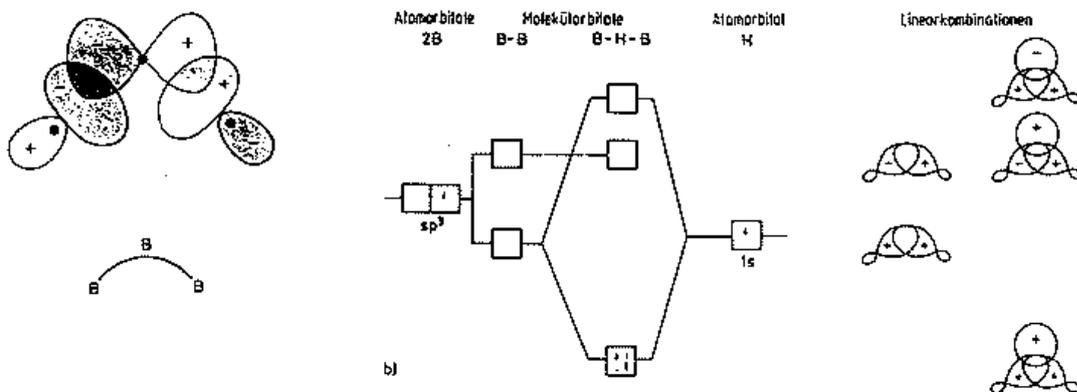
In den Elementstrukturen, aber auch in Borverbindungen sind häufig **Dreizentrenbindungen** anzutreffen.

Man unterscheidet:

### Geschlossene Dreizentrenbindungen



### Offene Dreizentrenbindungen



links: offene B-B-B-Dreizentrenbindung.

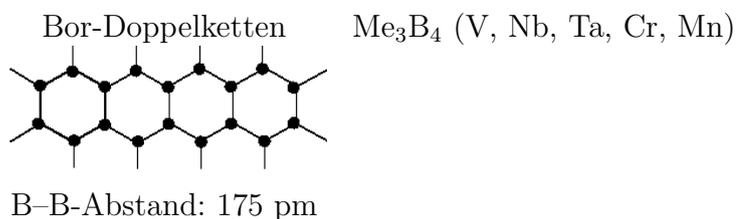
rechts: MO-Schema einer B-H-B-Dreizentrenbindung

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.:

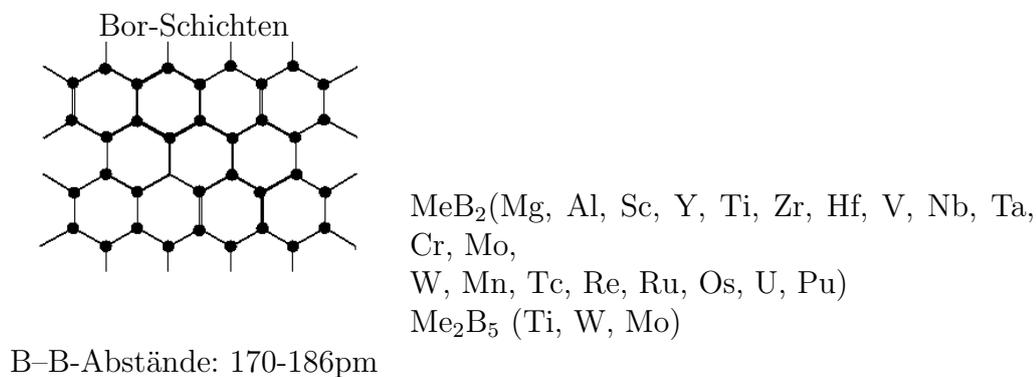
### B-Ketten

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	

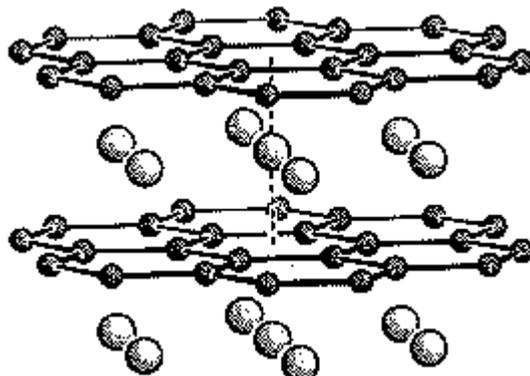
### B-Sechsringbänder



### graphitartige Schichten

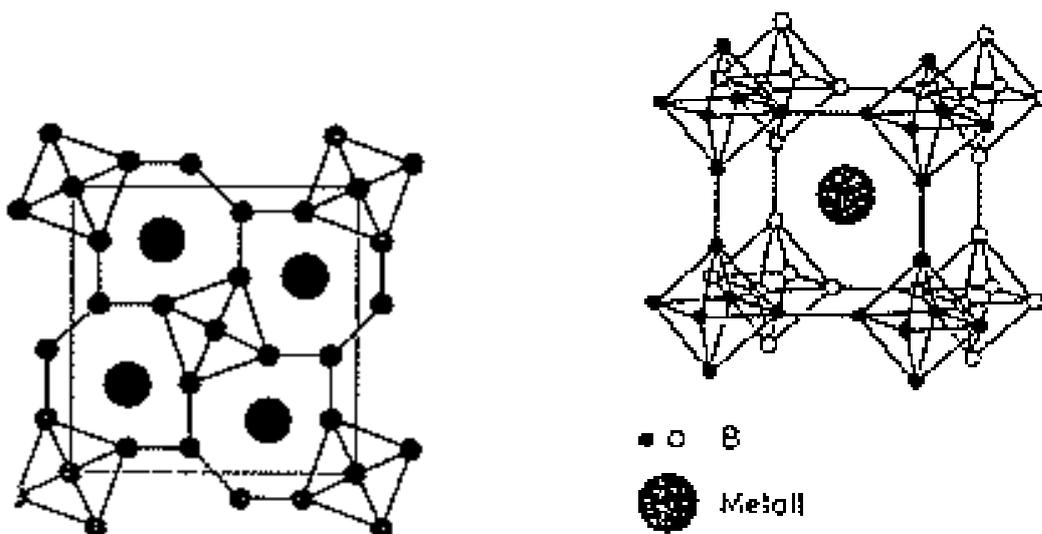


zweidimensional vernetzte Schichten



dreidimensional vernetzte Oktaedergerüste

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

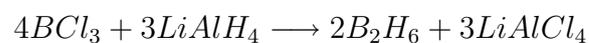


links:  $\text{MeB}_4$  (Ho, Er, Tm, Lu, Ca, Y, Mo, W, Th)  
rechts:  $\text{MeB}_6$  (Ca, Sr, Ba, Eu(II), Yb(II), La, Lanthanoide, Th)

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



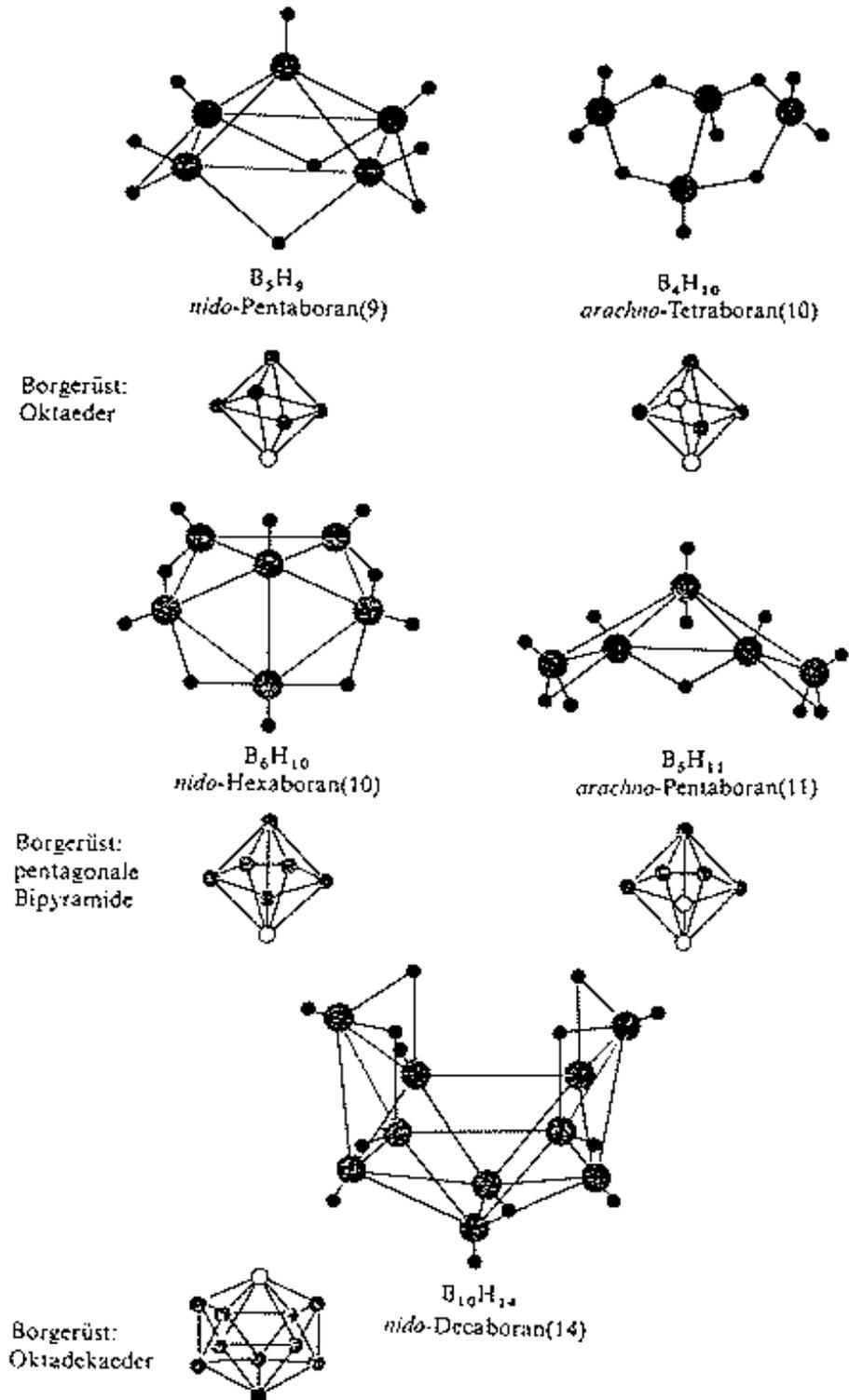


Abbildung 24: Strukturen einiger Borane

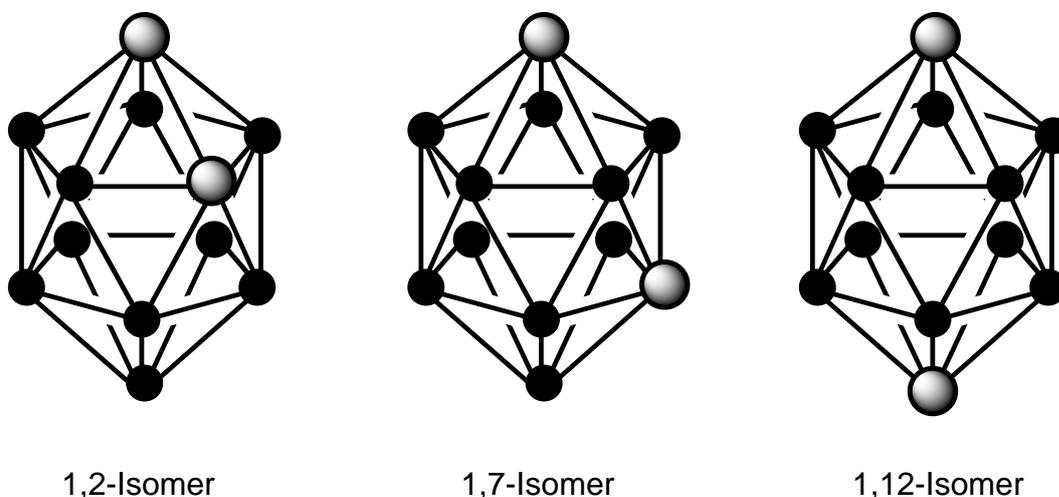
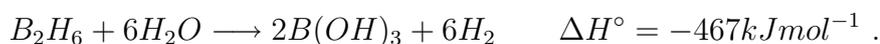


Abbildung 25: Isomere des *closo*-Carbaborans  $B_{10}C_2H_{12}$ . Das  $B_{10}C_2$ -Gerüst ist ein Ikosaeder. Es gibt drei Isomere, wie beim Boran-Anion  $B_{12}H_{12}^{2-}$  ist die Bildung im  $B_{10}C_2$ -Gerüst quasiaromatisch.

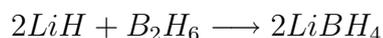
und zersetzt sich in heftiger Reaktion mit Wasser



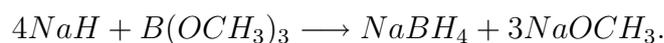
An Luft entzündet es sich bereits bei etwas über  $100^\circ\text{C}$  spontan (!)



**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).

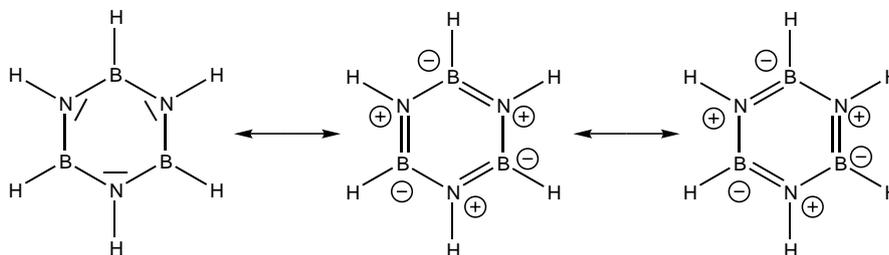
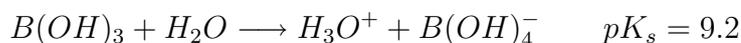


Abbildung 27: Borazin.

Die B–N-Abstände sind gleich (144 pm), die Valenzwinkel im Ring betragen  $120^\circ$ . 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



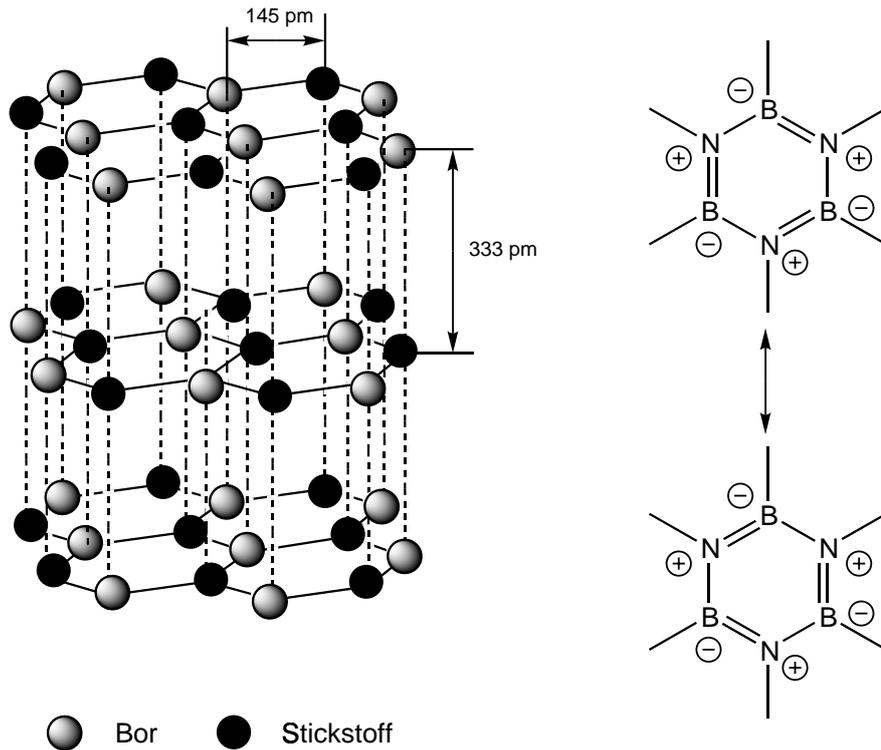
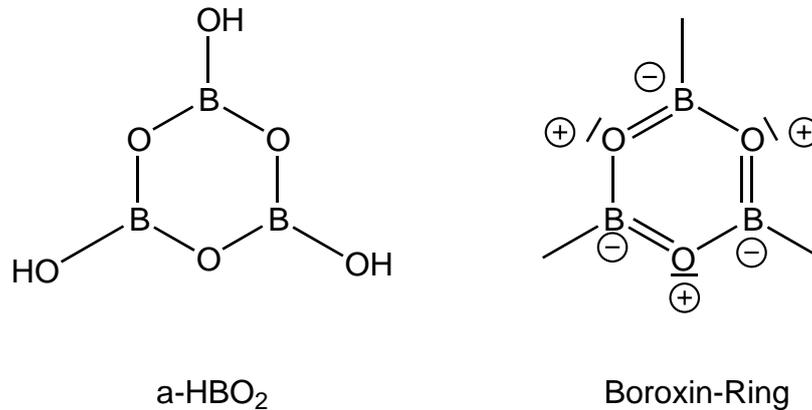


Abbildung 26: Struktur von hexagonalem Bornitrid BN. Innerhalb der Schichten sind alle B–N–Abstände gleich. Ausser den  $sp^3$ -Hybridorbitalen sind auch  $\pi$ -Orbitale an den Bindungen beteiligt. Die Schichten sind durch van der Waals-Kräfte aneinander gebunden. Die Bindungsabstände sind denen im 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 BNB...NB...

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

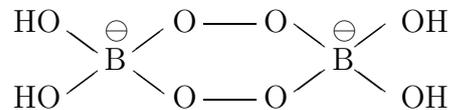
Die Löslichkeit in Wasser ist schlecht. Durch Entwässern entsteht polymere Metaborsäure  $(\text{HBO}_2)_n$ , mit wiederum benzolartigen BO-Ringen, die über H-Brücken ( $\alpha$ -Modifikation) verknüpft sind.



#### 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  $\text{RE}^{3+}$  bekannt.

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



Ihre Aktivierung erfolgt erst oberhalb von  $60^\circ\text{C}$ , 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  $\Delta H_B$ -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.

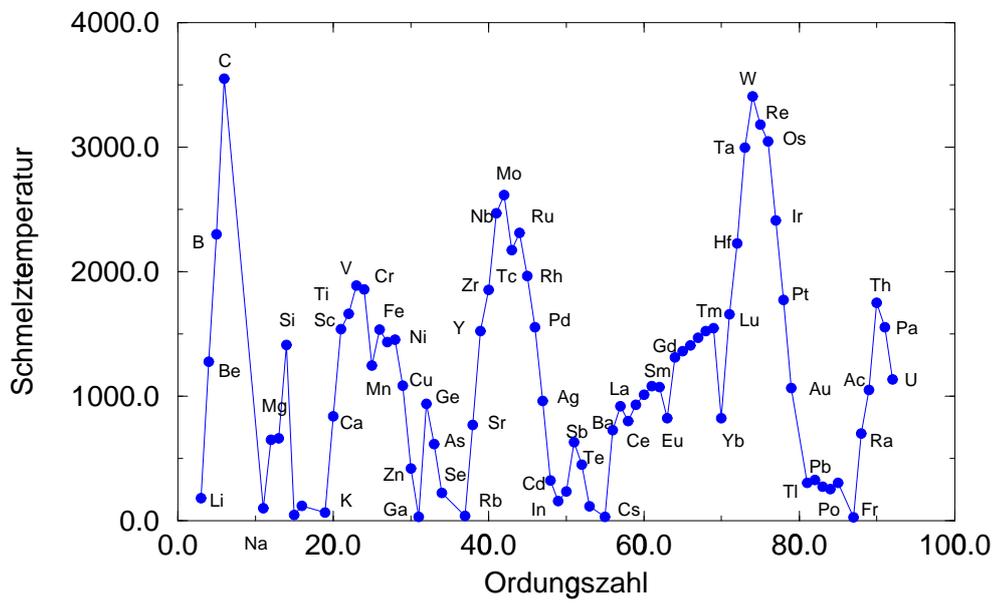


Abbildung 29: Schmelztemperaturen der Elemente in Abhängigkeit von der Ordnungszahl.

## 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.

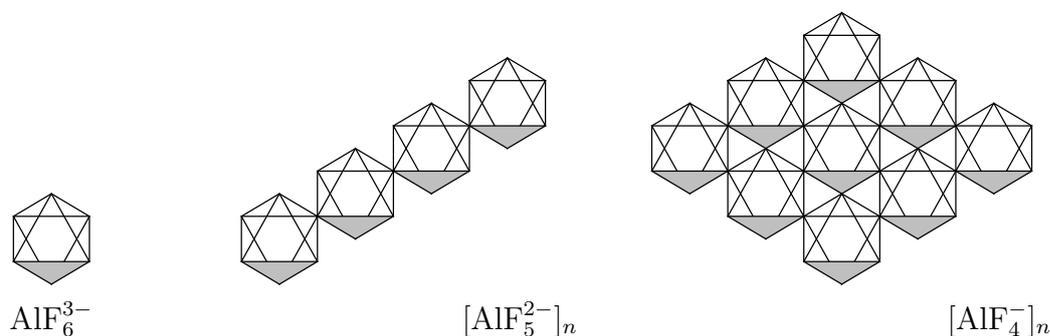
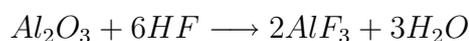


Abbildung 30: Strukturen von Fluoroaluminaten.

**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

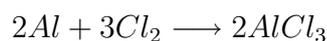


Die weiße Substanz ist ein Polymer, in dem Al oktaedrisch von sechs  $F^-$ -Ionen umgeben ist. In Wasser werden mit anderen Fluoriden Fluoroaluminat gebildet,  $M^+ [AlF_4]^-$ ,  $M_2^+ [AlF_5]^{2-}$  und  $M_3^+ [AlF_6]^{3-}$  (Kryolith  $Na_3AlF_6$ ), mit ebenfalls oktaedrischer Al-F-Koordination (vgl. Be).  $GaF_3$  verhält sich ähnlich.

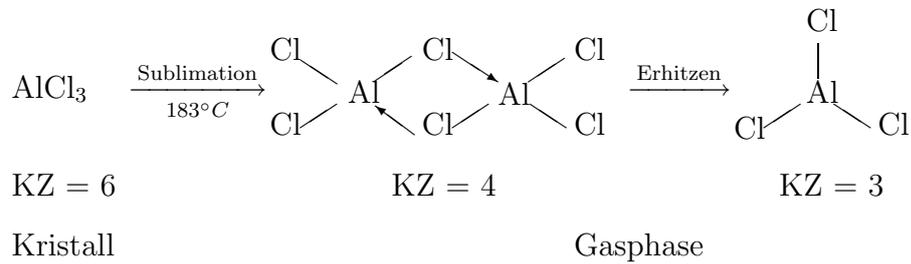


Maskierung eines Aluminiumsalzes mittels Fluorid

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

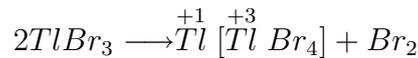


Die leichte Flüchtigkeit von  $AlCl_3$  wird dazu benutzt, um andere, schwerer flüchtige Metallhalogenide in die Gasphase zu bringen **Gaskomplexe**.



Im festen Bromid bzw. Iodid liegen Dimere  $\text{Al}_2\text{X}_6$  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.

- $\text{TlF}_3$  ist bis  $500^\circ\text{C}$  stabil.
- $\text{TlCl}_3$  gibt schon bei  $40^\circ\text{C}$   $\text{Cl}_2$  ab!
- $\text{TlBr}_3$  zeigt gemischte Valenzen :  $\overset{+1}{\text{Tl}} [\overset{+3}{\text{Tl}} \text{Br}_4]$



- $\text{TlI}_3$  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.  $\text{AlP}$ ,  $\text{GaAs}$ ,  $\text{InSb}$ . 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:



$\text{InX}$  ( $\text{X}=\text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) 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 Ammoniummolybdato-phosphat 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 <sup>a</sup>
Rel. Atommasse	12,011	28,086	72,59	118,69	207,2	298
Dichte (g/cm <sup>3</sup> )	3,514 <sup>b</sup>	2,328 <sup>b</sup>	5,323 <sup>b</sup>	7,285 <sup>b</sup>	11,34	14
Schmelzpunkt in °C	3750 <sup>c</sup>	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 <sup>4–</sup> )	2,60	2,71	2,72	2,94	3,13	–
Ionenradius (Å) (E <sup>4+</sup> )	0,16	0,42	0,53	0,71	0,84	1,31
Ionenradius (Å) (E <sup>2+</sup> )	–	–	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 <sub>4</sub> /E <sup>o</sup> (V)	+0,1316	+0,102	<-0,3	–	–	–
Normalpotenzial E <sup>o</sup> /E(II)	+0,51 <sup>d</sup>	–	±0,0 <sup>d</sup>	-0,136 <sup>d</sup>	-0,126 <sup>d</sup>	-0,9 <sup>d</sup>
Normalpotenzial E(II)/E(IV)	-0,116 <sup>d</sup>	–	-0,3 <sup>d</sup>	+0,154 <sup>d</sup>	+1,455 <sup>d</sup>	–
pK <sub>1</sub> -Wert der E(IV)-säure	3,88 <sup>e</sup>	9,51 <sup>e</sup>	9,03 <sup>e</sup>	–	–	–
Bildungsenthalpie EH <sub>4</sub> (kJ/mol)	-74,86	+34,3	+90,8	+162,8	–	–
Bildungsenthalpie ECl <sub>4</sub>	-135,53	-687,5	-532,1	-511,6	-330	–
Bildungsenthalpie EO <sub>2</sub>	-393,77	- 911,6	-541,4	-581,1	-278	–
Bildungsenthalpie ECl <sub>2</sub>	–	-168,8 <sup>f</sup>	–	-325,3	-360	–
Bildungsenthalpie EO	-110,60	-99,6 <sup>f</sup>	-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,  $\alpha$ -Si,  $\alpha$ -Ge,  $\beta$ -Sn. (c) Graphit, 127 bar. (d) E(II) = CO, Ge<sup>2+</sup>, Sn<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup>, Eka-Pb<sup>2+</sup>, E(IV) = EO<sub>2</sub>. (e) H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, H<sub>4</sub>GeO<sub>4</sub>. (f) Gasförmiges SiCl<sub>2</sub>, SiO.

## 6.2 Vorkommen und Darstellung

Kohlenstoff tritt elementar als Graphit<sup>11</sup> und als Diamant auf. Andere metastabile Modifikationen wie z.B. die Fullerene werden im Labor bzw. industriell hergestellt. Der grösste Teil ist jedoch in Form von Carbonaten gebunden (vgl. E2 - Kap. 3).

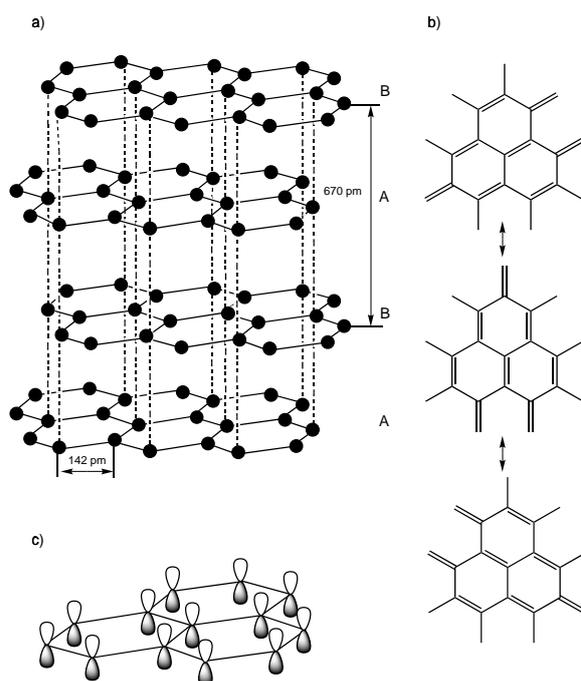


Abbildung 31: (a) Struktur von hexagonalem  $\alpha$ -Graphit. Die Schichtabfolge ist ABAB. In der rhomboedrischen Form des  $\beta$ -Graphits ist die Schichtfolge ABCABC.

(b) Mesomere Grenzstrukturen eines Ausschnitts einer Graphitschicht.

(c) Darstellung der zu delokalisierten  $\pi$ -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 ( $1.9 \text{ kJmol}^{-1}$ ) stabiler als Diamant. Graphit zeigt eine gute elektrische Leitfähigkeit, Diamant ist ein Isolator.

Die Fullerene sind erst vor kurzem entdeckte Modifikationen von Kohlenstoff,

<sup>11</sup><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.

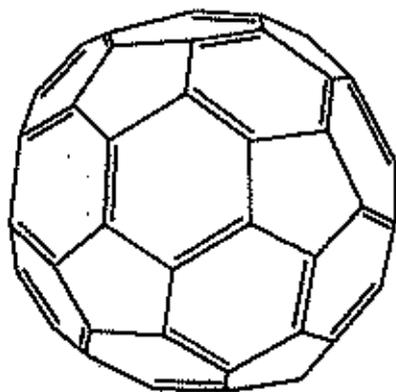


Abbildung 32: Das  $\text{C}_{60}$ -Molekül (Buckminsterfulleren). Die Oberfläche ist die eines 60-eckigen Fußballs. Es gibt 12 isolierte fünfeckige Flächen und 20 sechseckige Flächen. Das 32-flächige Polyeder ist ein abgestumpftes Ikosaeder. Das kugelförmige Molekül hat einen Durchmesser von 700 pm.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

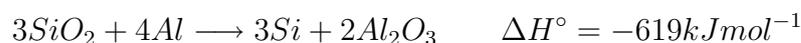
Weniger gut mikroskopisch definierte Kohlenstoffformen finden schon seit langem vielfältige Anwendungen: Glaskohlenstoff, Faserkohlenstoff, Graphitfolien, Aktivkohle. Die ersten drei werden durch thermische Behandlung von organischen Polymeren hergestellt, Aktivkohle durch Reduktion von C-Verbindungen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

Silicium ist das zweithäufigste Element in der Erdkruste und tritt in Silikaten und als Quarz ( $\text{SiO}_2$ , 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  $\text{SnO}_2$  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:**

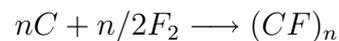
- Graphit<sup>a</sup>
- Diamant
- Achat
- Quarzdruse
- Bleiglanz (Galenit)

---

<sup>a</sup><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  $CF_4$ .

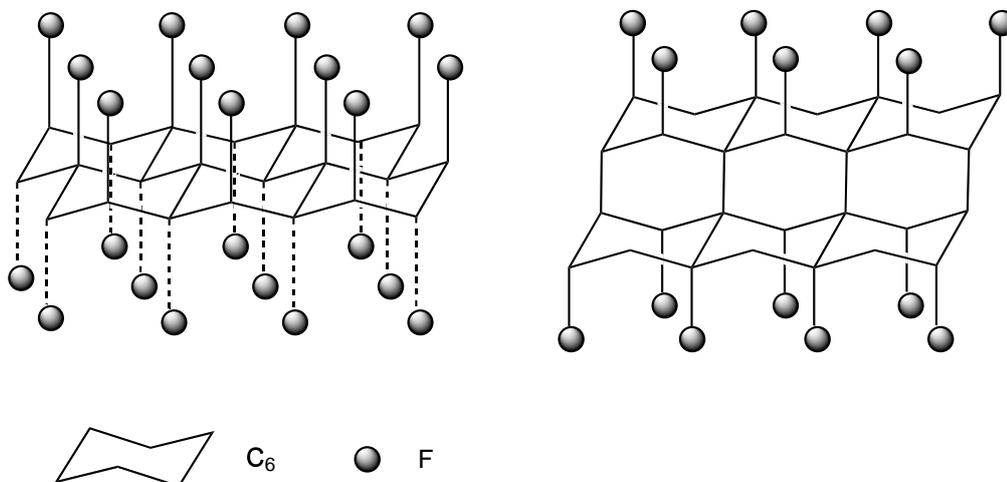


Abbildung 33: Graphitverbindungen.

(a) Eine Schicht im Graphitfluorid  $(CF)_n$ . Alle  $\pi$ -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

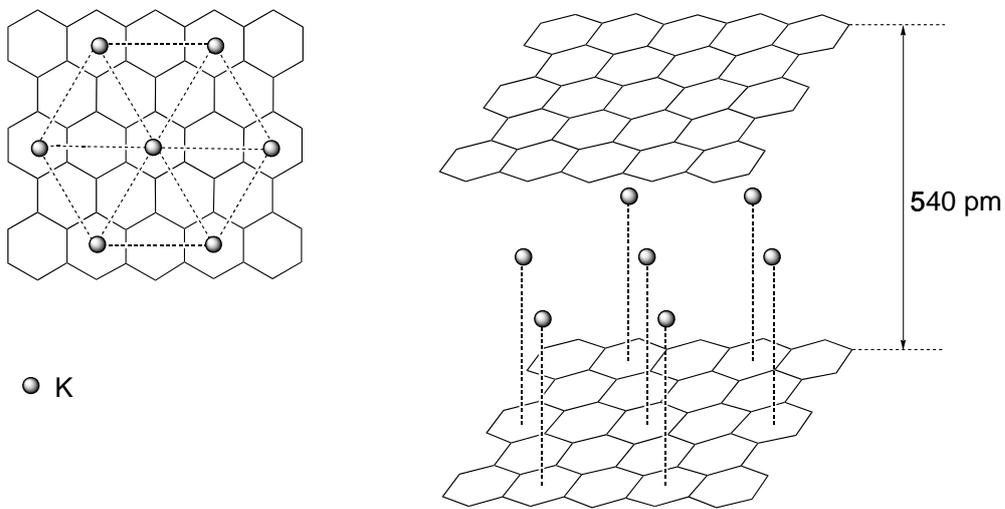


Abbildung 34:  $C_8K$ .

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	$M_2C_3$ , M=Y, Ln, U

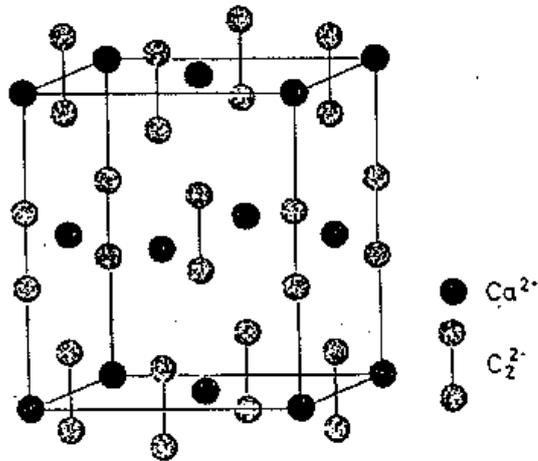


Abbildung 35: Struktur von Calciumcarbid  $\text{CaC}_2$

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

$\text{SiC}$  wird in vielfältiger Weise industriell eingesetzt



ebenso wie  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  und  $\text{Al}_4\text{C}_3$ . Diese Carbide sind Isolatoren oder Halbleiter, während Verbindungen wie  $\text{TiC}$ ,  $\text{MoC}$  und  $\text{WC}$  ähnliche Eigenschaften zeigen, aber metallisch leitend sind.

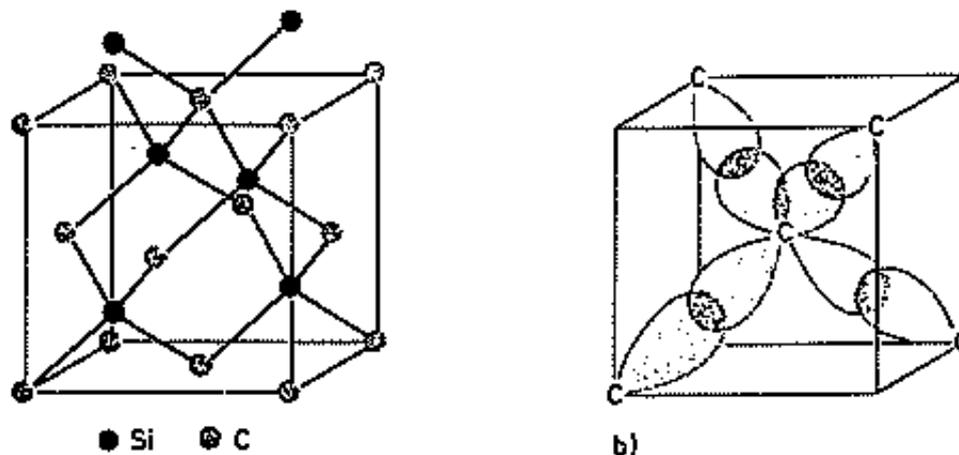


Abbildung 36: links: Struktur von Siliciumcarbid

rechts: Vergleich mit Diamant

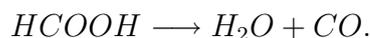
Jedes Si-Atom ist tetraedrisch von vier C-Atomen umgeben, ebenso jedes C-Atom von vier Si-Atomen. Die Bindungen entstehen durch Überlappung von  $sp^3$ -Hybridorbitalen.

### 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

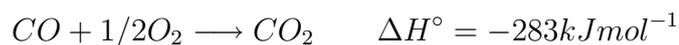


(Deutschland 1989: ca  $8 \cdot 10^7$  t, davon 70% verkehrsbedingt) im Labor am besten durch



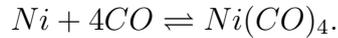
Darstellung und Nachweis von  $CO$

$CO$  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

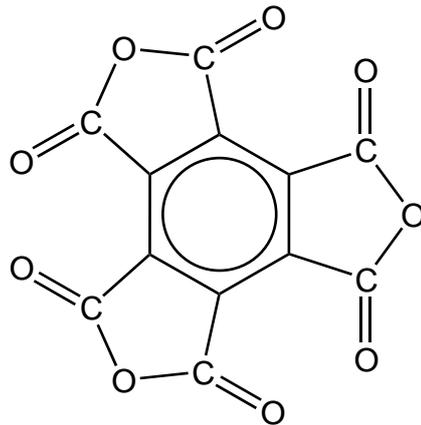
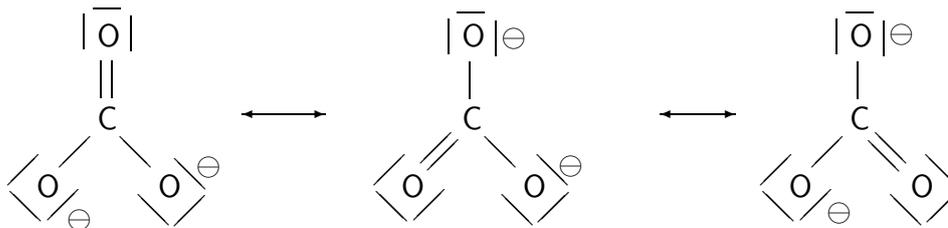


Abbildung 37: Mellithsäureanhydrid  $C_{12}O_9$

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.



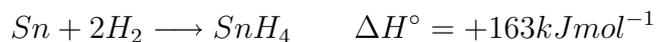
Reaktionsverhalten von Cyanid-Ionen

## 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**  $\text{PbH}_4$ .

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  $(\text{SiH})_n$ ,

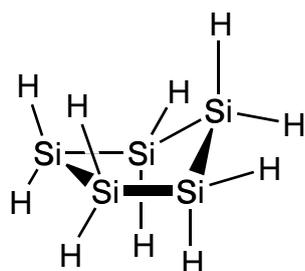
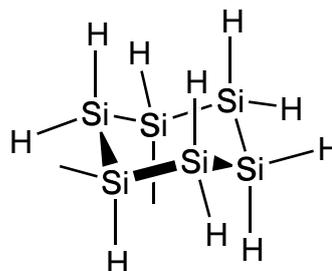
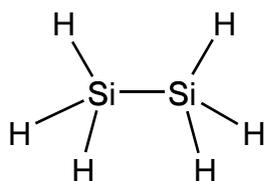
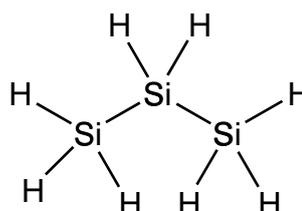
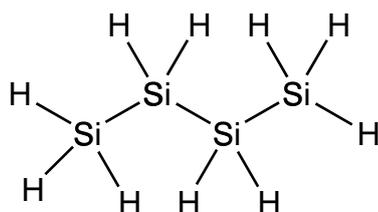
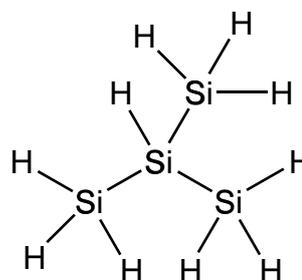
Cyclopentasilan  $\text{Si}_5\text{H}_{10}$ Cyclohexasilan  $\text{Si}_6\text{H}_{12}$ Disilan  $\text{Si}_2\text{H}_6$ Trisilan  $\text{Si}_3\text{H}_8$ Tetrasilan n- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ Isotetrasilan i- $\text{Si}_4\text{H}_{10}$ 

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.

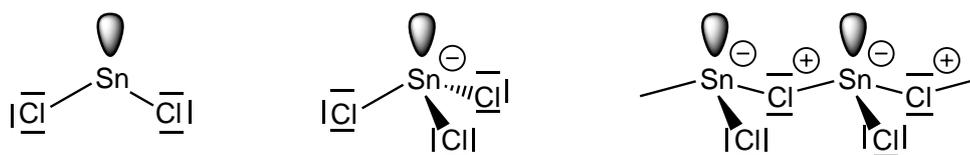


Abbildung 39: Das  $\text{SnCl}_2$ -Molekül.

links: **gewinkelt**, oberhalb  $1000^\circ\text{C}$  im Dampfzustand vorhanden

mitte:  $\text{SnCl}_3^-$ -Ionen **pyramidal**

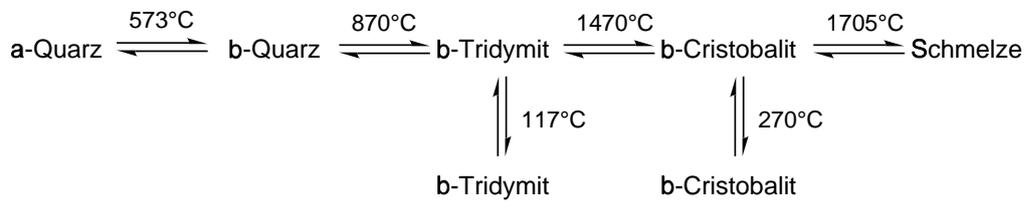
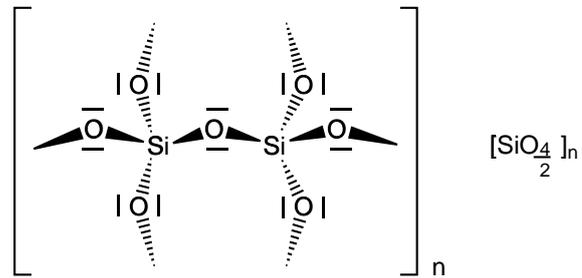
rechts:  $(\text{SnCl}_2)_n$ -Ketten aus pyramidalen  $\text{SnCl}_3$ -Gruppen bilden mit den exoständig Cl-Atomen **Schichten**

### 6.4.3 $\text{SiO}_2$ und Silicate

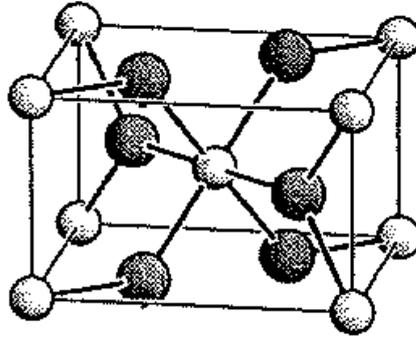
$\text{SiO}_2$  findet sich in vielen Gesteinen, z.B. in Quarzsand, Sandstein, Gneis und in Granit.  $\text{SiO}_2$  ist im Gegensatz  $\text{CO}_2$  fest, hart und hochschmelzend. Da die Tendenz zu Doppelbindungen bei Si (wie auch bei Ge, Sn und Pb) nachlässt, bildet  $\text{SiO}_2$  über Einfachbindungen polymere  $\text{SiO}_{4/2}$ -Tetraederverbände.

Die Zahl der möglichen geordneten (und natürlich ungeordneten) Tetraederanordnungen ist sehr gross. Schon für  $\text{SiO}_2$  treten unter Normaldruck sechs Modifikationen auf:

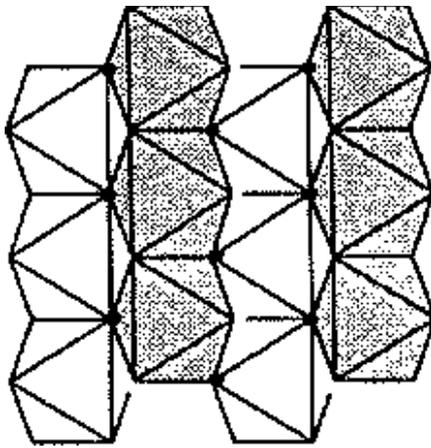
6.4 Chemisches Verhalten von Si, Ge, Sn und Pb



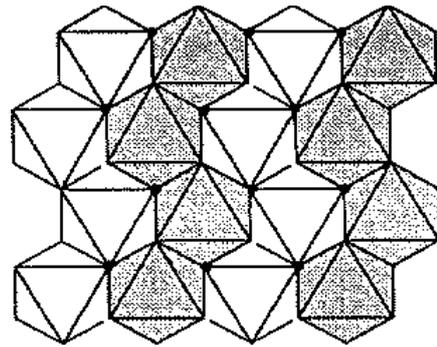
Nur bei höchsten Drücken wird Silicium 6-fach koordiniert (Stishovit, Rutil-Strukturtyp).



(a) Rutil Typ



(b) Rutil



(c)  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub>

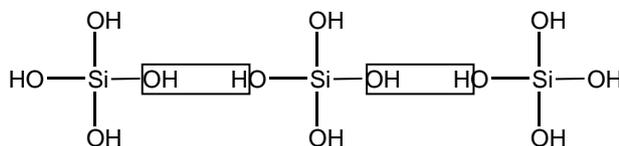
Abbildung 40: Im Rutil sind Oktaederstränge über die Kanten verbunden (b) und im  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> über die Diagonalen (c).

$SiO_2$  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.

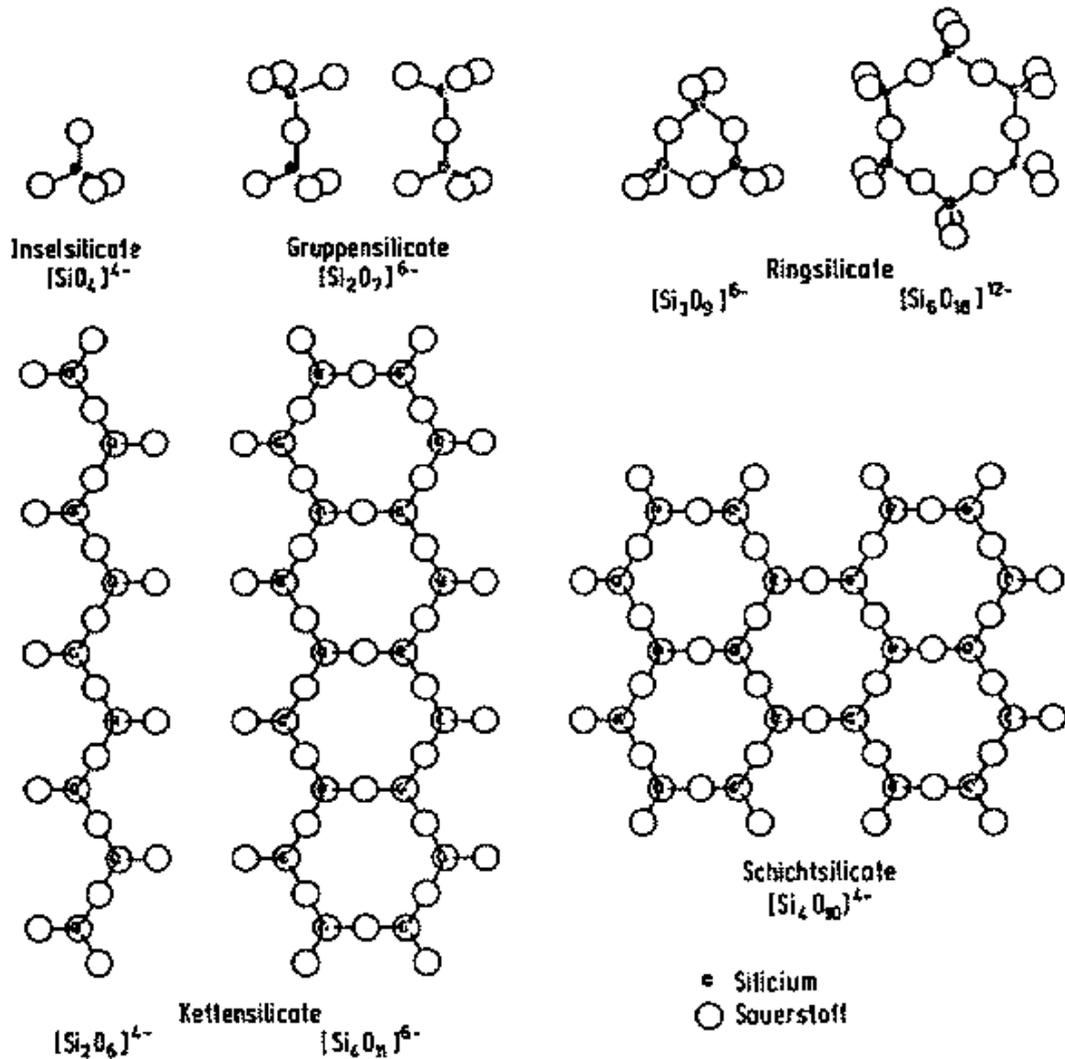


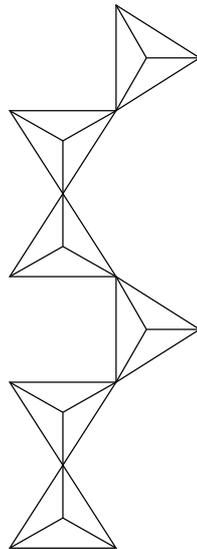
Abbildung 41: Anionenstruktur einiger Silicate

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

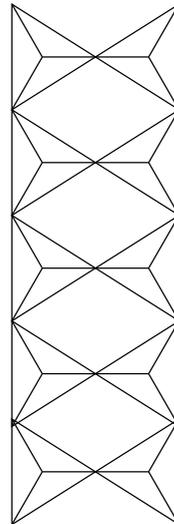
Man unterscheidet

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 - Doppelkette**

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.

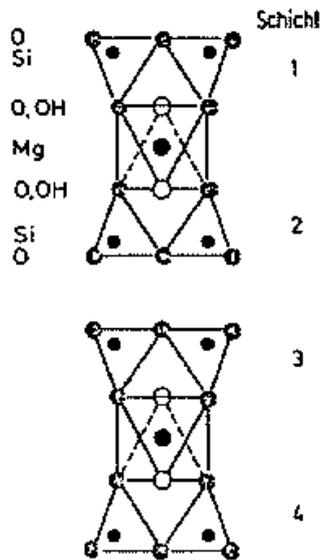


Abbildung 42: Schematische Struktur von Talk  $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$ . Bei den benachbarten Schichten sind die Tetraederspitzen abwechselnd nach oben und nach unten gerichtet. Schicht 1 und 2 werden durch  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen fest verbunden. Jedes  $\text{Mg}^{2+}$ -Ion 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,  $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}]$ .

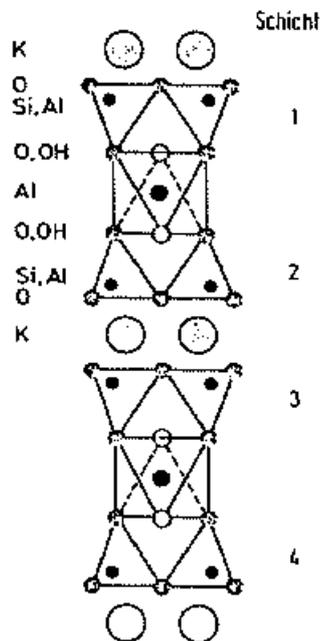


Abbildung 43: Schematische Struktur von Muskovit  $\text{KAl}_2[\text{Si}_3\text{AlO}_{10}](\text{OH})_2$ .

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

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

Die Feldspate Albit, Orthoklas ( $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ ) und Anorthit ( $\text{Ca}[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8]$ ) sind an bis zu 60% der Gesteine der Erdkrinde beteiligt.

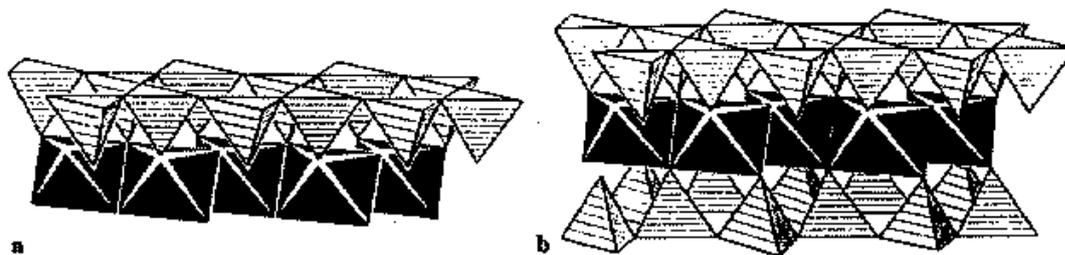
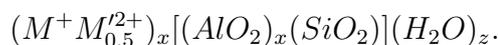


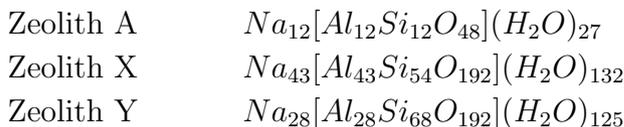
Abbildung 44: Tetraedrische und oktaedrische Schichten in Glimmer und Ton.  
 a) eine ideale kaolinitähnliche Schicht,  
 b) ideale talk- oder glimmerähnliche Schicht.

#### 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  $1000^\circ\text{C}$  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  $30\text{Å}$  bis  $100\text{Å}$ . 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 (Lapislazuli<sup>12</sup>). Ist  $A^-$  gleich  $S_2^-$ , so liegt ein grüner und bei  $A^-$  gleich  $S_4^-$  ein rotvioletter Ultramarin vor.

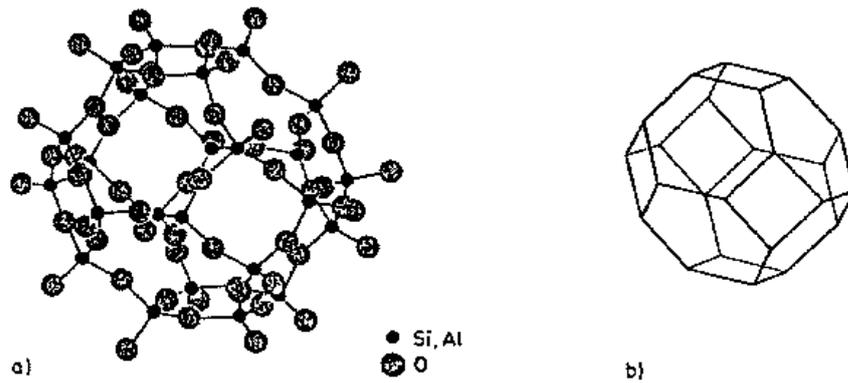
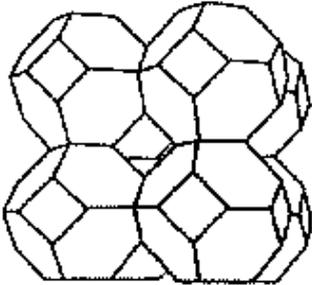
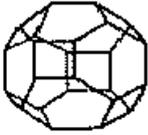
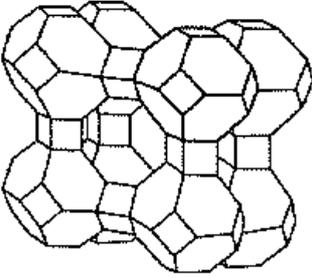
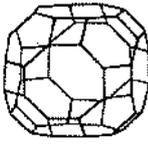
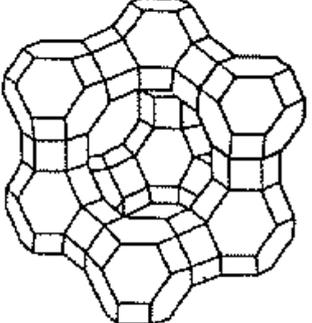
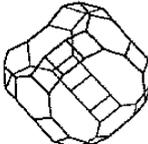


Abbildung 45: Aluminosilicat

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

Struktur	Hohlräume	Durchmesser des Käfigs in pm	Durchmesser der Kanäle in pm
 Sodalith	 $\beta$ -Käfig	660	220
 Zeolith A	 $\alpha$ -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  $10^8\text{K/s}$  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  $\text{B}_2\text{O}_3$  und  $\text{Al}_2\text{O}_3$  zur Verbesserung von Festigkeit, Ausdehnungskoeffizient und chemischer Beständigkeit zugefügt sind.

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

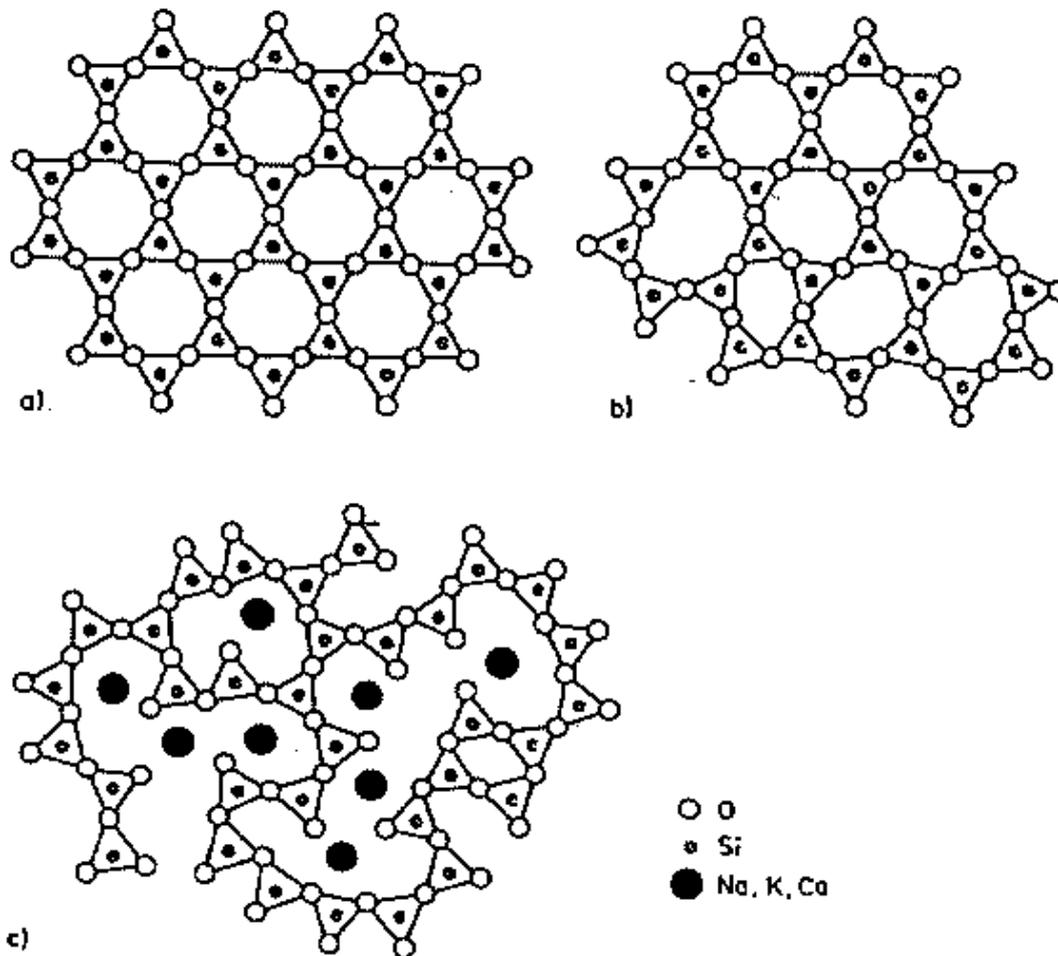


Abbildung 46: Schematische zweidimensionale Darstellung von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern  
 (a) in kristallinem  $\text{SiO}_2$ ,  
 (b) in glasigem  $\text{SiO}_2$  und  
 (c) in Glas mit eingebauten Netzwandlern.

### 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.

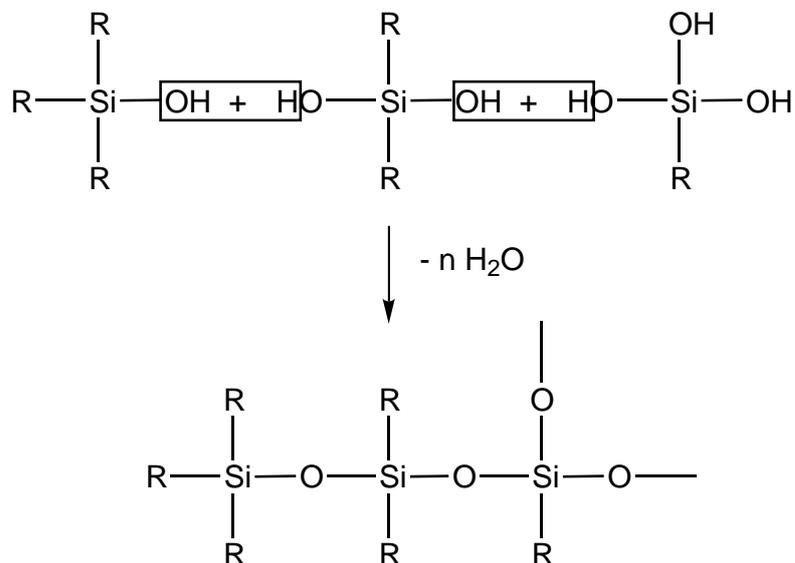
Zu den Hochleistungskeramiken zählt man nicht nur hochreine Oxide, sondern auch Nitride ( $Si_3N_4$ ,  $BN$ ), Carbide ( $SiC$ ) und Boride ( $B_4C$ ). Sie sind sehr temperaturstabil auch oberhalb von  $1000^\circ C$  und chemisch weitgehend inert.  $AlN$  dient als Temperaturabführung für CHIPS.

#### 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

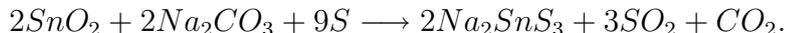
Fette zu festen Polymeren reichen. Silicone haben eine grosse Zahl interessanter Eigenschaften wie Beständigkeit gegen hohe und tiefe Temperaturen, gegen Oxidation und Wettereinflüsse. Sie sind elektrisch isolierend und physiologisch indifferent.

#### 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  $1000^\circ\text{C}$  in die  $\beta$ -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)

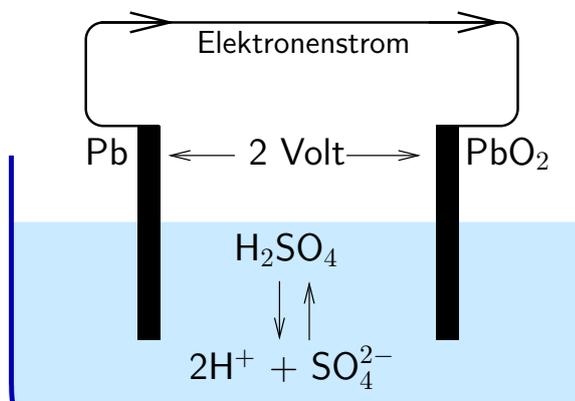
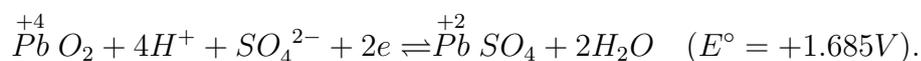
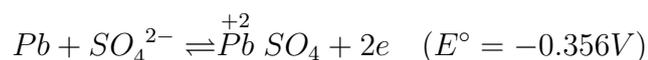


Abbildung 47: Schema des Bleiakкумуляtors

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	<b>80</b>
C=C	299	N=N	<b>210</b>
C≡C	391	N≡N	<b>473</b>

## 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  $\pi$ –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,

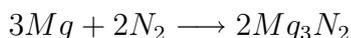
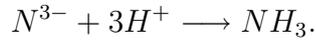


Tabelle 11: Einige physikalische und chemische Eigenschaften der Stickstoffgruppenenelemente

	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 <sup>3</sup> )	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 <sup>3-</sup> )	1,71	2,12	2,22	2,45	2,5
Ionenradius (Å) (E <sup>3+</sup> )	–	–	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 <sub>3</sub> /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 <sub>1</sub> -Wert der E(III)-säuren	3,29	2,00	9,23	11,0	–
pK <sub>2</sub> -Wert der E(V)-säuren	-1,44	2,161	2,19	2,55	–
T <sub>c</sub> amorph → kristallin	–	≈ 450°C	≈ 270°C	≈ 0°C	–
Bildungsenthalpie EH <sub>3</sub> (kJ/mol)	-46,14	+ 5,4	+66,49	+145,2	+278
Bildungsenthalpie E <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (kJ/mol)	+83,77	-820,6	-657,4	-721,0	-574,3
Bildungsenthalpie ECl <sub>3</sub> (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 N<sub>2</sub> bei -253°C ; weisser P<sub>4</sub>; 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.

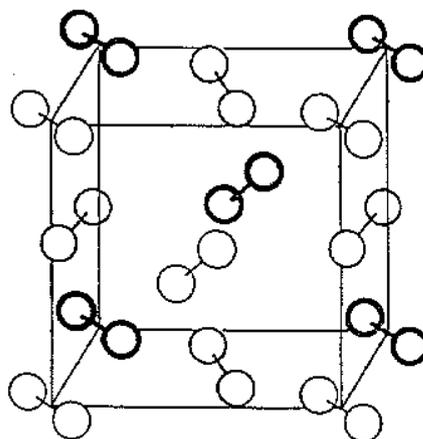
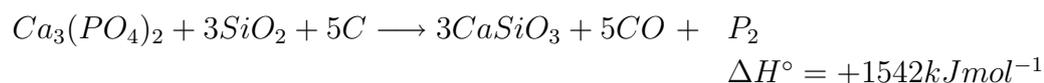


Abbildung 48: Struktur des festen Stickstoffs bei 20 K ( $\alpha-N_2$ )

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.

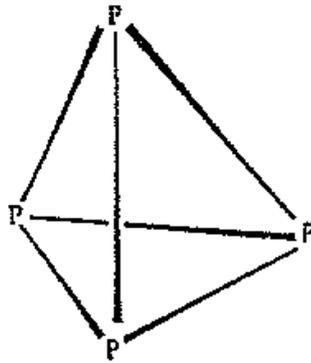


Abbildung 49: Struktur des weissen Phosphors

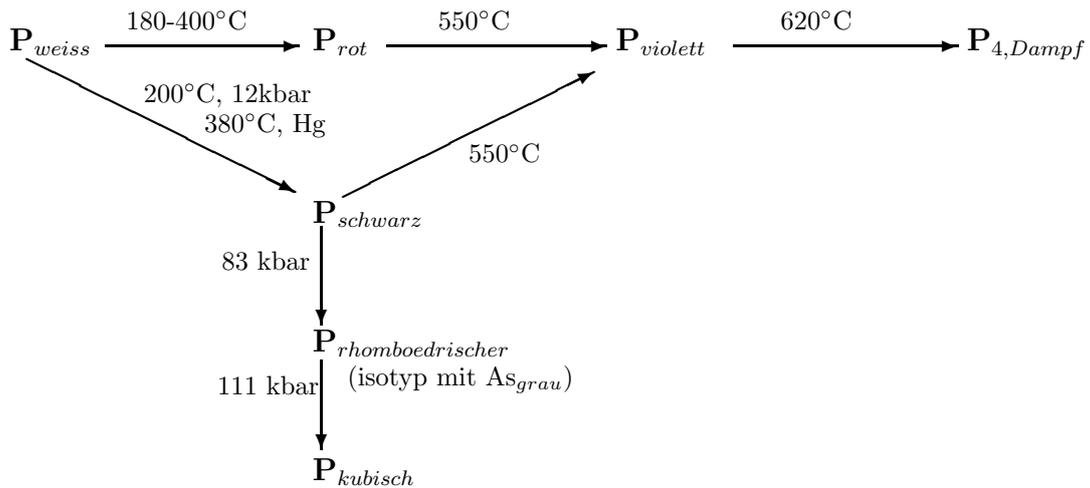


Abbildung 50: Modifikationen des Phosphors

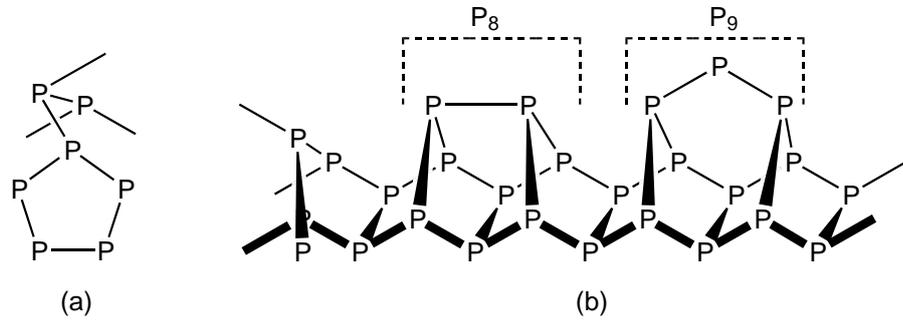


Abbildung 51: Struktur einer Röhre des violetten Phosphors:  
 (a) von vorne in Richtung der Röhrenachse, (b) von der Seite gesehen.

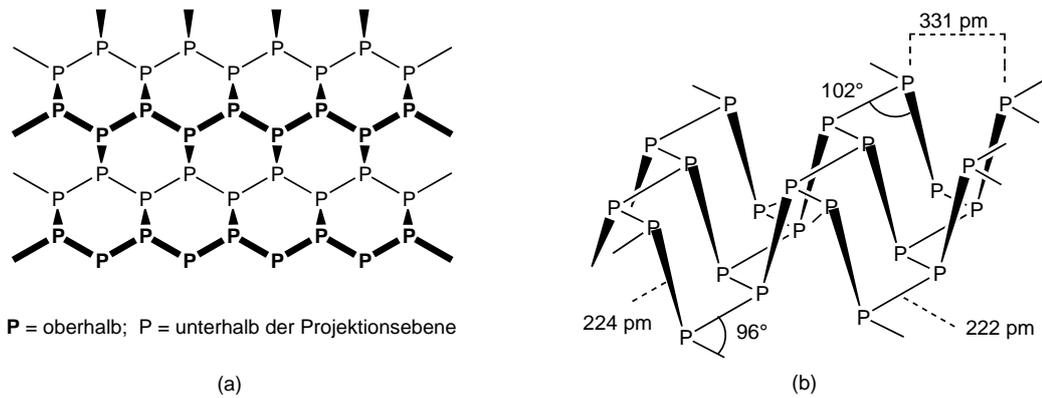
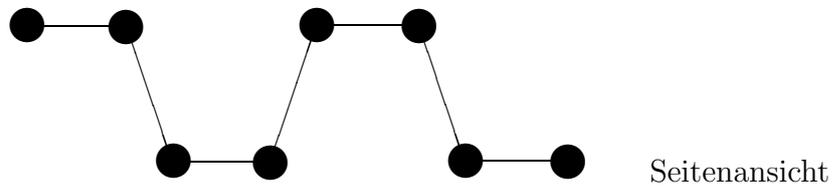
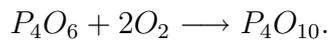


Abbildung 52: Struktur (Doppelschicht) des schwarzen Phosphors:  
 (a) von oben, (b) von der Seite gesehen.

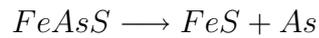


$P_4$ -Dampf leuchtet im Dunkeln. Diese Chemilumineszenz tritt bei der Oxidation auf



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.

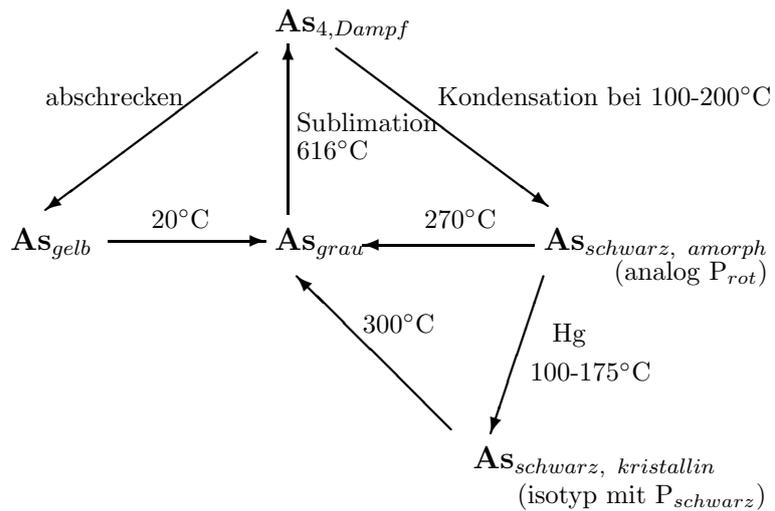


Abbildung 53: Modifikationen des Arsens

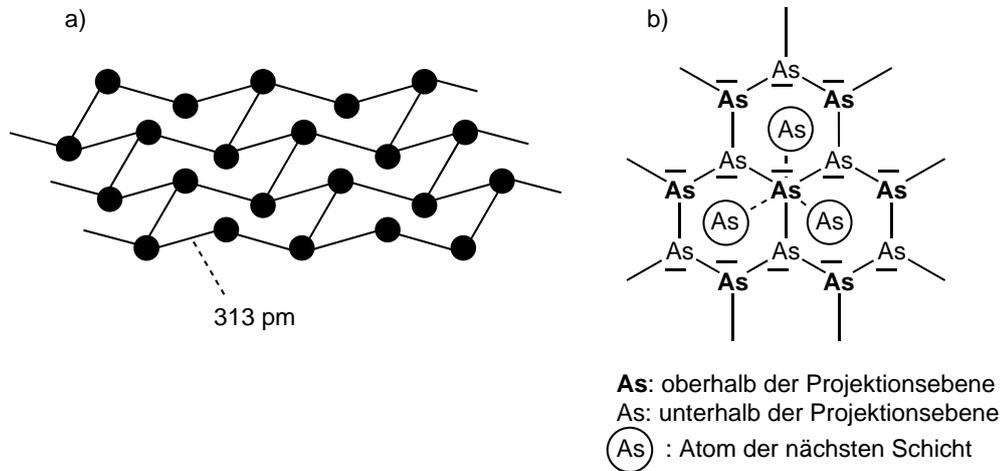
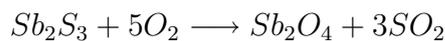


Abbildung 54: (a) Anordnung der Atome in einer Schicht des Gitters von grauem Arsen. In demselben Gittertyp kristallisieren rhomboedrischer Phosphor, graues Antimon und Bismuth.

(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.

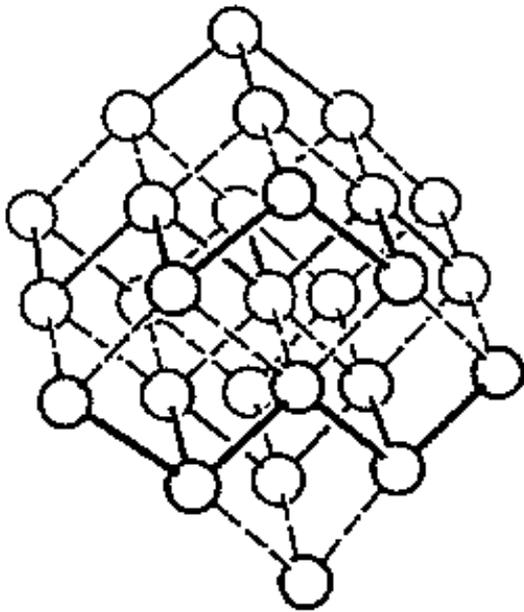


Abbildung 55: Einheitszelle des rhomboedrischen, flächenzentrierten  $\alpha$ -Bismuths. Die kovalenten Bindungen zwischen den Schichten sind als durchgezogene, die Kontaktstellen als gestrichelte Linien dargestellt.

**Mineralienbilder:**

- Auripigment<sup>a</sup>
- Antimonit

---

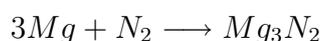
<sup>a</sup><http://www.seilnacht.tuttlingen.com/Minerale/1Auripig.htm>

### 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:

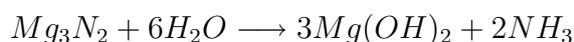
- Bildung von Metallnitriden, wie etwa



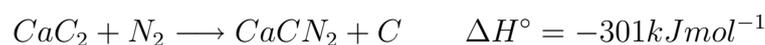
bzw.



Solche ionischen Nitride hydrolysieren unter Bildung von  $NH_3$



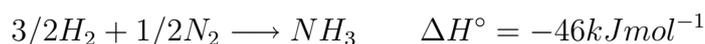
- Darstellung von Calciumcyanamid (Kalkstickstoff)



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  $\alpha$ -Eisen als Katalysator auf ca.  $100kJmol^{-1}$  erniedrigt.

Arbeitsbedingungen : 200bar, 400°C .

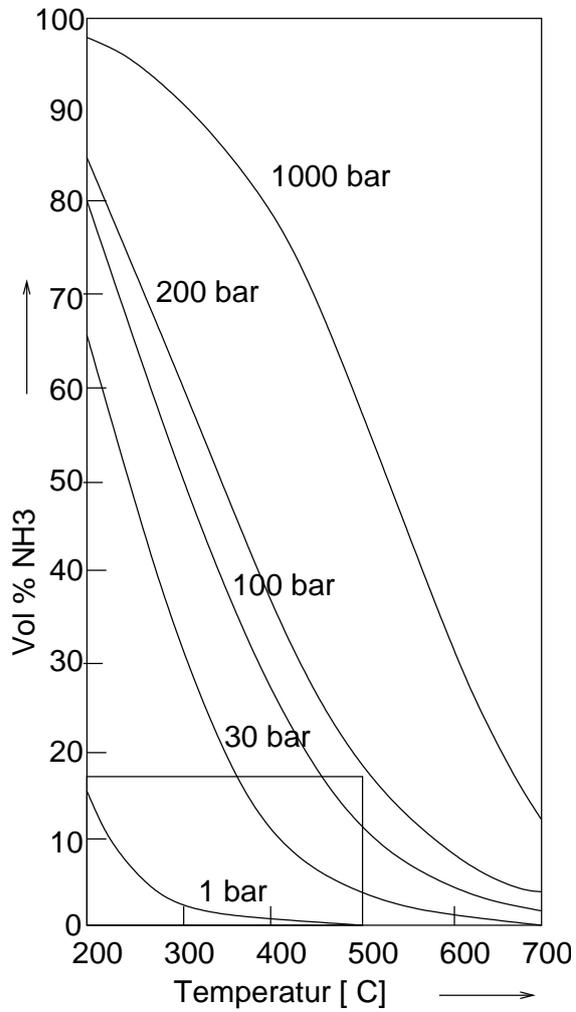


Abbildung 56: Abhängigkeit der Ammoniakausbeute und Temperatur bei der Synthese aus den Elementen

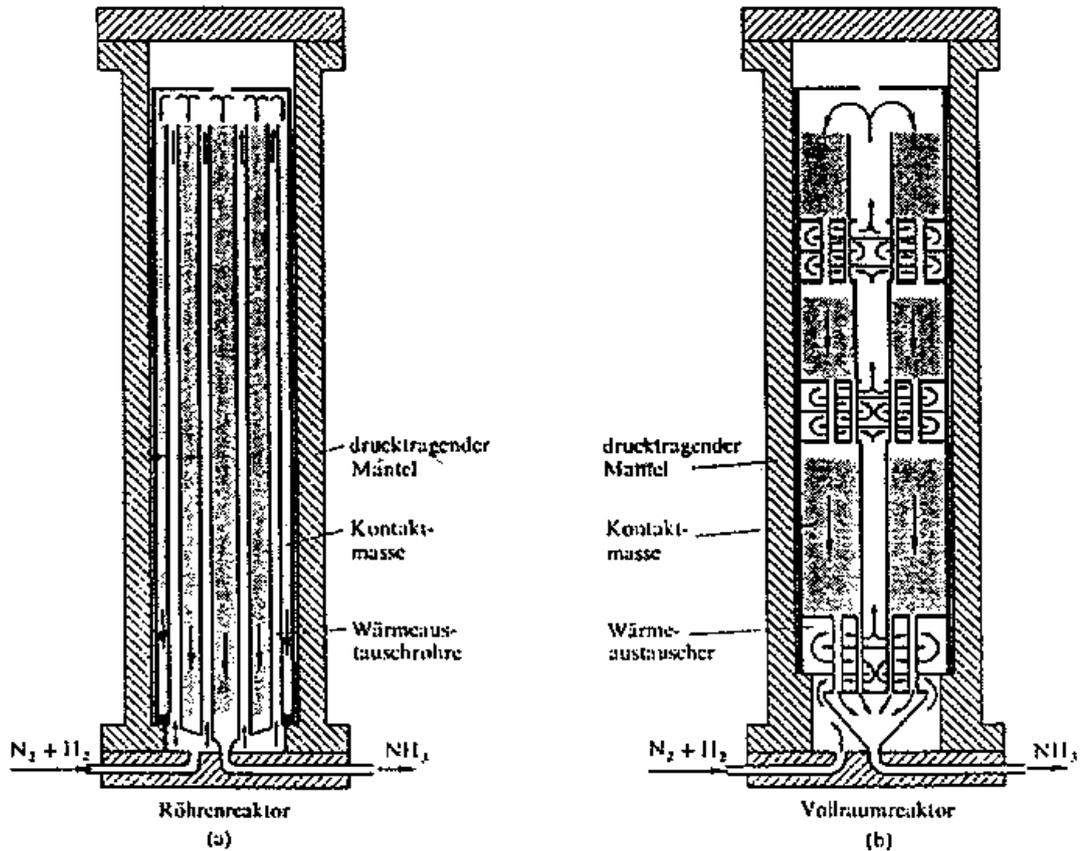


Abbildung 57: Kontaktöfen (schematisch) für die Ammoniak-Synthese.

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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -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 ( $\alpha = 107^\circ C$ ).

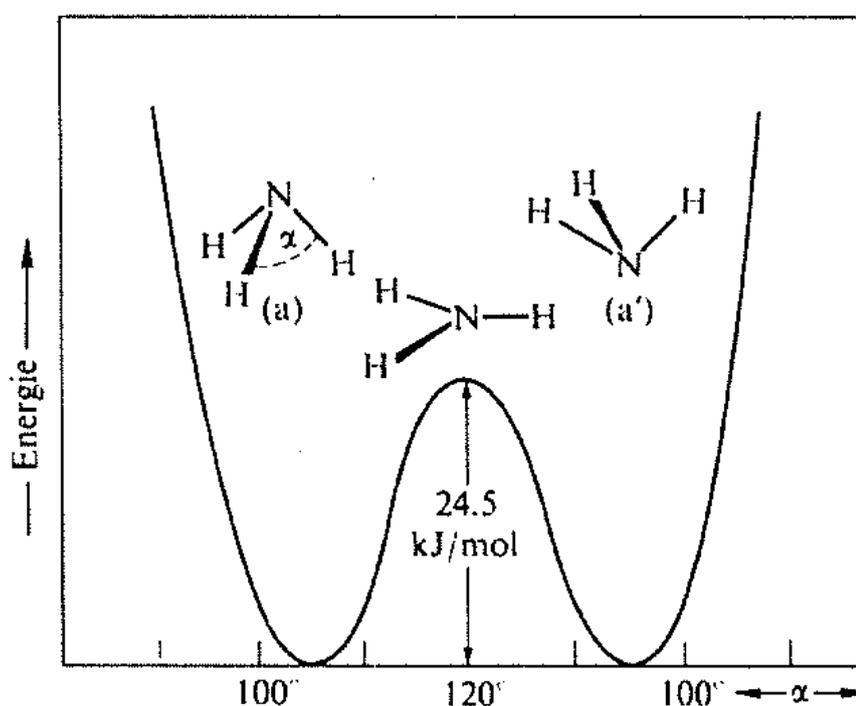


Abbildung 58: Energieprofil der  $NH_3$ -Inversion

**Ammoniak** (Azan) kann autoprotolytisch mit sich selbst reagieren nach

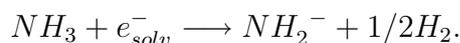


Beim Lösen von Metallen in flüssigem (Alkalimetalle) oder überkritischem  $NH_3$  (viele andere Metalle)

können zunächst solvatisierte Elektronen stabilisiert werden



Bei nicht allzu tiefen Temperaturen erfolgt nach und nach Wasserstoffentwicklung

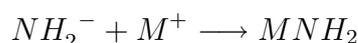


(Diese Reaktion ist in  $H_2O$  sehr schnell).

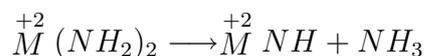


Verflüssigung von gasförmigem Ammoniak  
Darstellung von Kaliumamid

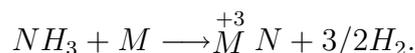
Die gebildeten Metallkationen können zu Amid- oder Imid-Verbindungen



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,  $(N_2H_4)(H_2SO_4)$ .

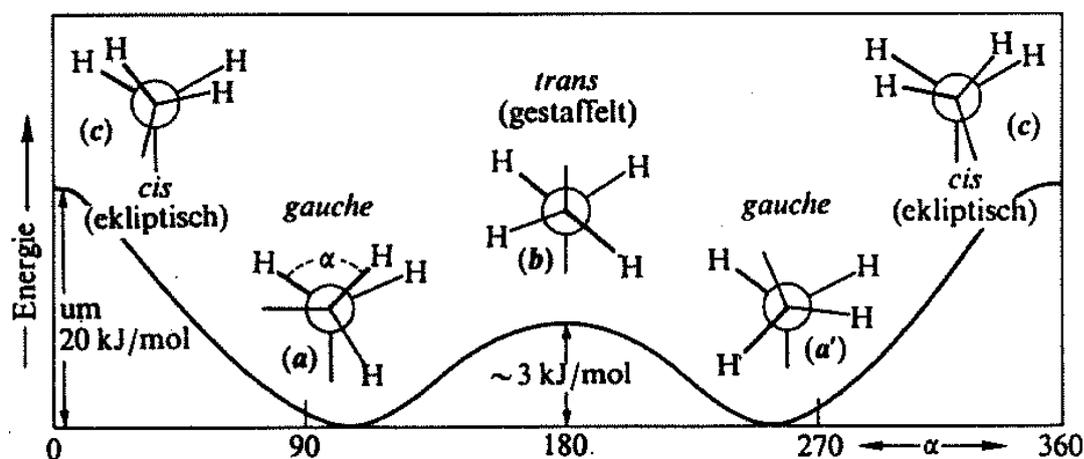


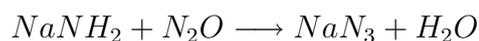
Abbildung 59: Cis-trans Energieschema für Hydrazin

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

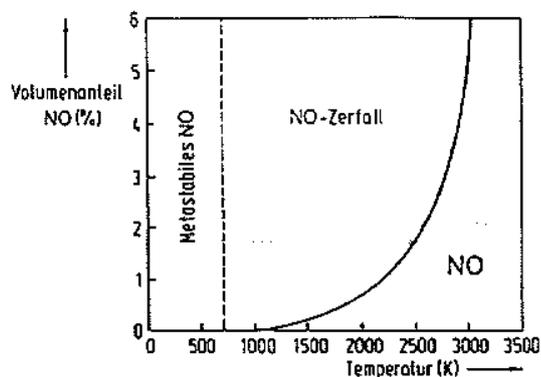
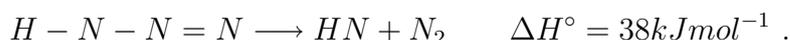


Abbildung 60: Volumenanteil NO in % beim Erhitzen von Luft ( $4\text{N}_2 + \text{O}_2$ ). Nur bei hohen Temperaturen erfolgt Bildung von NO aus  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$ . Unterhalb  $400^\circ\text{C}$  ist NO metastabil. Es erfolgt Zerfall in die Elemente.

explosiv! Durch Zersetzung von  $\text{HN}_3$  entsteht *Nitren*



### 7.3.2 N-O-Verbindungen

Es gibt bisher sechs isolierbare Oxide des Stickstoffs:

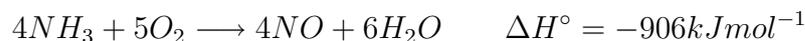
Oxidationszahl	+1	+2	+3	+4	+5
Stickstoffoxide	$\text{N}_2\text{O}$	$\text{NO}$	$\text{N}_2\text{O}_3$	$\text{NO}_2$	$\text{N}_2\text{O}_5$
		$\text{N}_2\text{O}_2$		$\text{N}_2\text{O}_4$	

Erst kürzlich wurde  $\text{N}_5\text{O}$  charakterisiert. Von diesen Oxiden ist nur  $\text{N}_2\text{O}_5$  thermodynamisch stabil, alle anderen metastabil.

Das farblose  $\text{NO}$  und das braune  $\text{NO}_2$  sind Radikale.

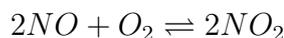
Beide sind giftig.

$\text{NO}$  kann aus  $\text{NH}_3$  nach dem *Ostwald-Verfahren* dargestellt werden.



Das entstandene  $\text{NO}$  muss abgeschreckt werden, weil es nur unterhalb von  $400^\circ\text{C}$  nicht spontan in die Elemente zerfällt.

$\text{NO}$  kann leicht zum Nitrosylkation,  $\text{NO}^+$ , oxidiert werden, das wie die isoelektronischen Spezies  $\text{CO}$  und  $\text{CN}^-$  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  $600^\circ\text{C}$  erfolgt spontan die Oxidation zu Stickstoffdioxid





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

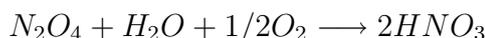
$NO_2$  ist das gemischte **Anhydrid** von Salpetriger und Salpetersäure



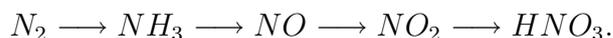
Auch  $NO_2^+$  ist stabil und bildet als Kation Salze.

$N_2O_5$  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.

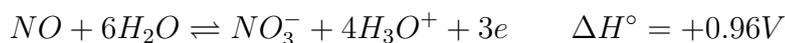
*Salpetersäure* ist ein grosstechnisch wichtiges Produkt, das durch Einleiten von  $N_2O_4$  und  $O_2$  in Wasser gewonnen wird



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.

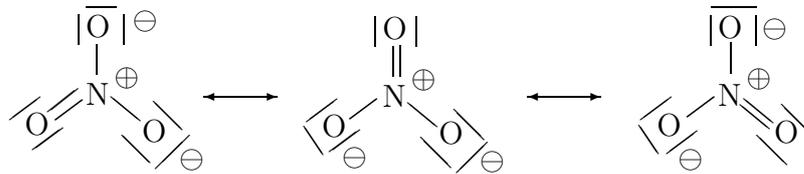


Deshalb bewahrt man  $HNO_3$  in braunen Flaschen auf. Die wasserfreie Säure ist farblos.

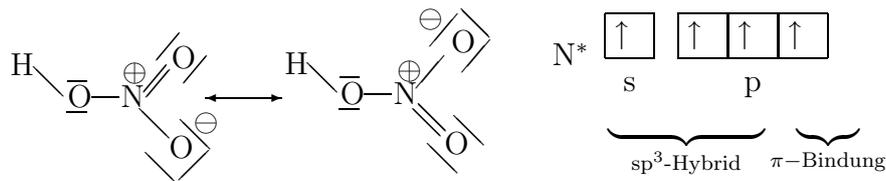
In wässriger Lösung erreicht man unter Normalbedingungen einen Massenanteil von maximal 69%. Diese Lösung ist i.d.R. gelb bis braunrot gefärbt durch  $NO_2$



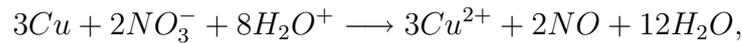
und sie siedet als Azeotrop bei  $122^\circ C$ . Das Nitration ist isoelektronisch zum Carbonation



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



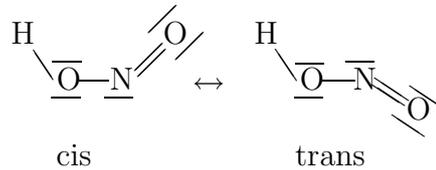


Darstellung von  $N_2O$  (Lachgas)  
 $N_2O$  unterhält die Verbrennung eines Holzspans  
 Reaktion von  $N_2O$  mit  $CS_2$  (Bellender Hund)

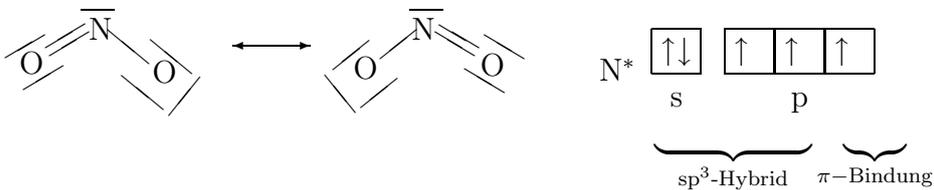
**Salpetrige Säure** ist eine nur mittelstarke Säure, die sich leicht zersetzt



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

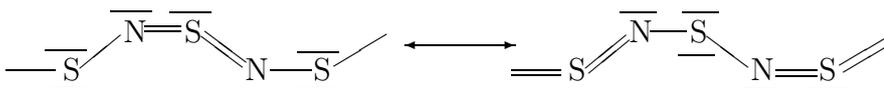


### 7.3.3 Schwefelverbindungen

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.

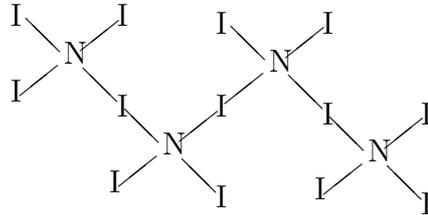


Elektrolytische Darstellung von Stickstoff(III)-chlorid

Tabelle 12: Binäre Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
$NX_3$ Stickstofftrihalo- genide $\begin{array}{c} \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \\   \\ X \end{array}$	$NF_3$ 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, explosi- ve Kristalle	$NI_3 \cdot NH_3$ schwarze, explosive Kristalle
$N_2X_4$ Distickstofftetra- halogenide $X_2\bar{N} - \bar{N}X_2$ ( <i>gauche-</i> und <i>trans</i> -Form)	$N_2F_4$ farbloses Gas $\Delta H_B^\circ = -7 \text{ kJ/mol}$	–	–	–
$N_2X_2$ Distickstoffdiha- logenide $\begin{array}{c} \bar{N} = \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \quad \textit{trans} \\ \bar{N} = \bar{N} \\ / \quad \backslash \\ X \quad X \quad \textit{cis} \end{array}$	$\textit{trans-N}_2F_2$ 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	$N_3Br$ orangerote 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.

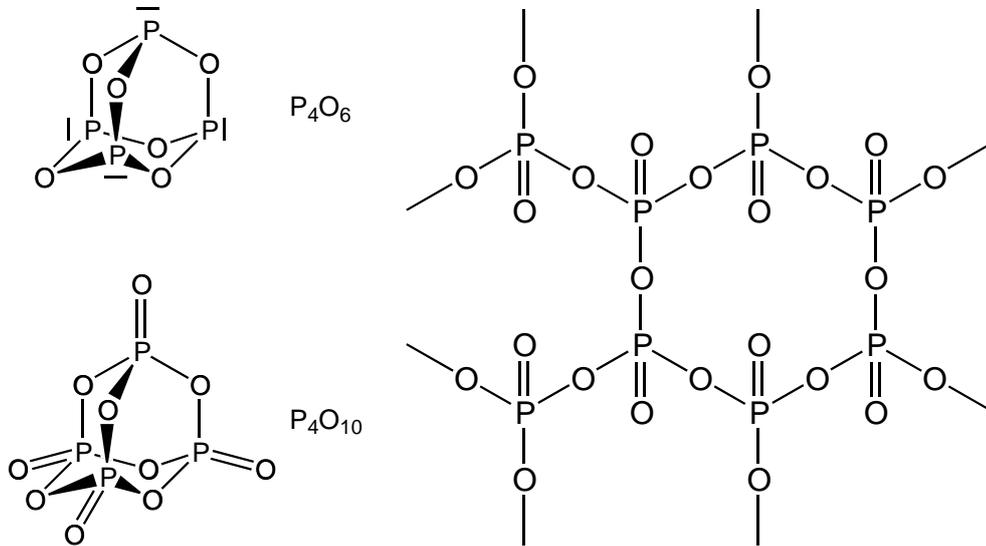
### 7.4.1 Chalkogenide

Für die Oxide ist die reichhaltigste Chemie bei Phosphor zu finden

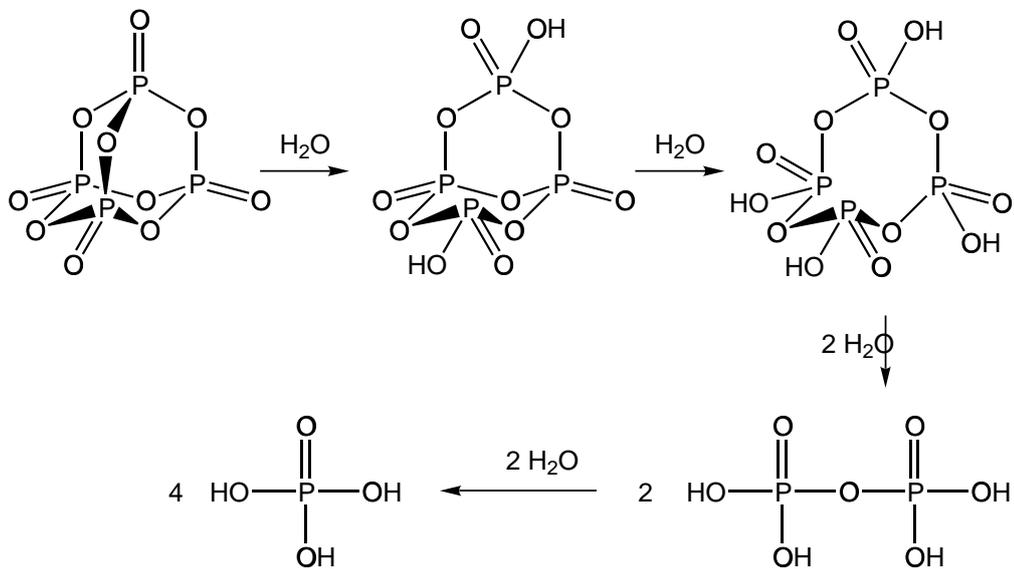
Element	$E_4O_6$	$E_4O_7$	$E_4O_8$	$E_4O_9$	$E_4O_{10}$
Phosphor	•	•	•	•	•
$\Delta H^\circ [kJmol^{-1}]$	-1641				-2986
Arsen	•		•		•
$\Delta H^\circ [kJmol^{-1}]$	-1314				
Antimon	•		•		•
Bismut	•				

• = existiert

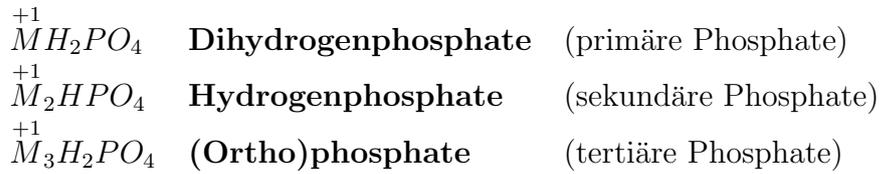
Viele dieser Oxide können in monomerer und in polymerer Form auftreten.



$P_4O_{10}$  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:

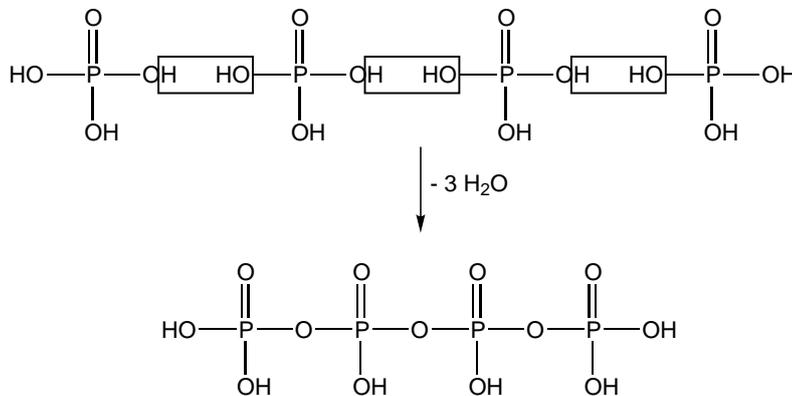


Auf diesem Wege bilden sich intermediär sehr viskose Metaphosphorsäuren als Zwischenprodukte. Auch konzentrierte  $H_3PO_4$  ist sirupös. Da  $H_3PO_4$  dreibasig ist, gibt es drei Reihen von Salzen



Fällung von Phosphaten in Abhängigkeit vom pH-Wert

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



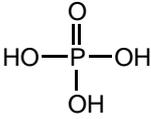
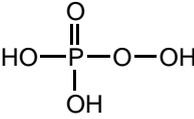
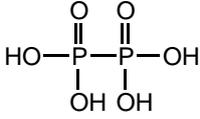
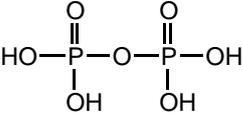
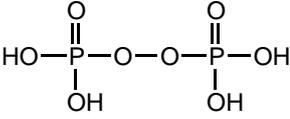
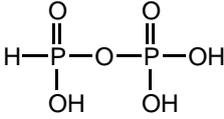
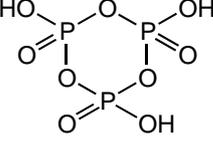
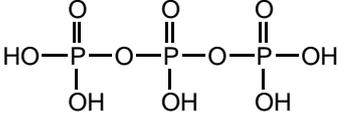
Durch Kondensationsreaktionen können solche intermolekularen Vernetzungen erhalten werden, bei denen immer nur Eckenverknüpfungen der  $PO_4$ -Tetraeder auftreten.

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
$H_3PO_n$ <b>Monophosphorsäuren</b>	$H_2PH_2O_2$ <b>Phosphinsäure</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{H} \\   \\ \text{H} \end{array}$		$H_2PHO_3$ <b>Phosphonsäure</b> $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{HO}-\text{P}-\text{OH} \\   \\ \text{H} \end{array}$
$H_4P_2O_n$ <b>Diphosphorsäuren</b>		$H_2P_2H_2O_4$ <b>Hypodiphosphonsäure</b> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$	$H_2P_2H_2O_5$ <b>Diphosphonsäure</b> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{O}-\text{P}-\text{H} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$  $H_3P_2HO_5$ <b>Diphosphor-(II,IV)-säure</b> $\begin{array}{c} \text{O} \quad \text{O} \\ \parallel \quad \parallel \\ \text{H}-\text{P}-\text{P}-\text{OH} \\   \quad   \\ \text{OH} \quad \text{OH} \end{array}$

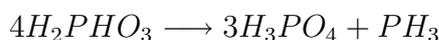
Tabelle 14: Sauerstoffsäuren des Phosphors (Oxidationszahlen +4–+6)

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



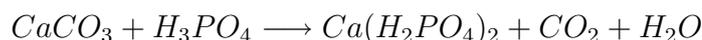
Phosphate werden extensiv zu Düngezwecken eingesetzt. Dazu muss das unlösliche  $Ca_3(PO_4)_2$  aufgeschlossen werden.



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  $800^\circ\text{C}$  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.  $Bi$  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.

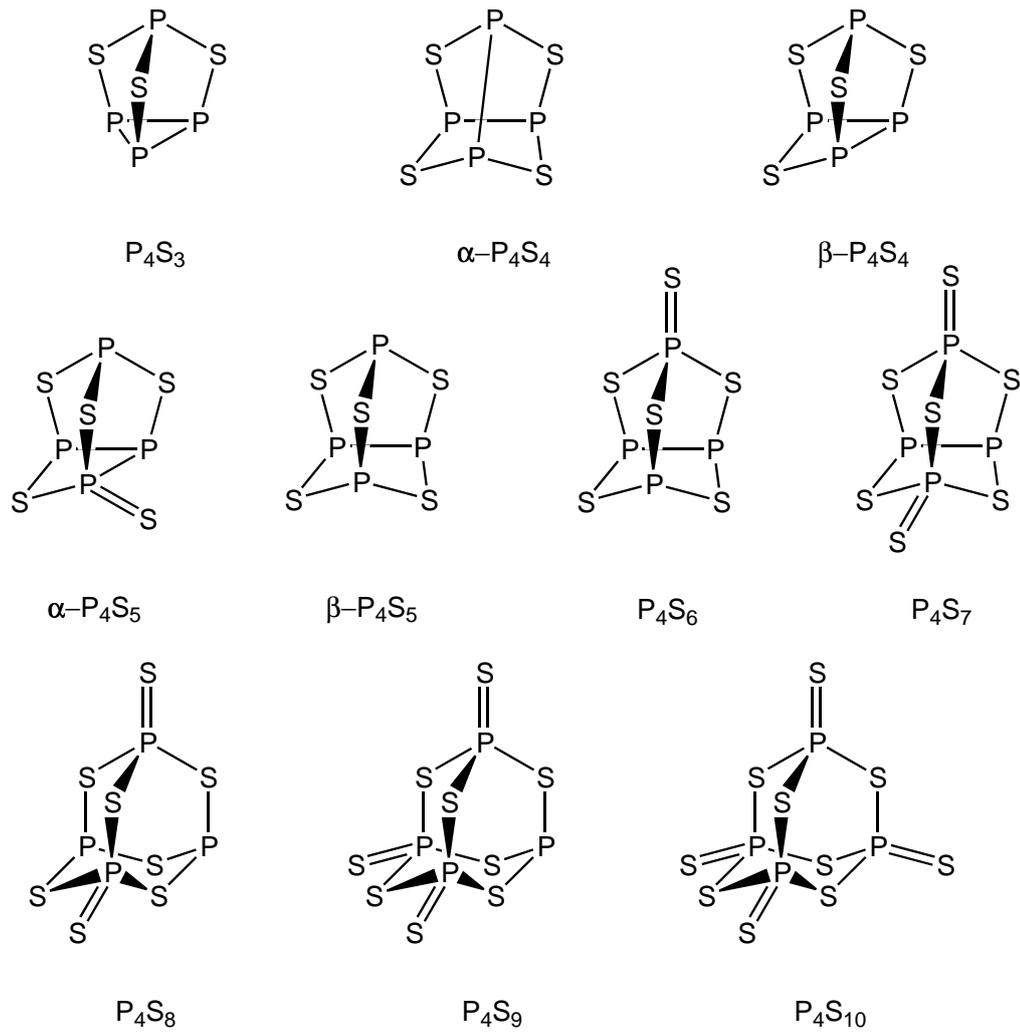


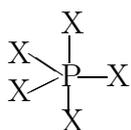
Abbildung 61: Struktur der Phosphorsulfide  $P_4S_n$  ( $n=3 - 10$ ).

Tabelle 15: Halogenverbindungen des Phosphors

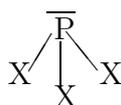
Verbindungstyp	F	Cl	Br	I
Phosphorpenta- halogenide	farbloses Gas	farblose Kristalle	rotgelbe Kristalle	schwarze Kristalle
$PX_5 \Delta H_B^\circ$	1597kJ/mol			
Phosphortri- halogenide	farbloses Gas	farbloses Flüssigkeit	farblose Flüssigkeit	rote Kristalle
$PX_3 \Delta H_B^\circ$	-946kJ/mol	-320kJ/mol	-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.

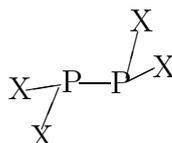
Struktur der Moleküle:



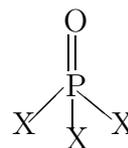
$PX_5$   
trigonale  
Bipyramide



$PX_3$   
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
$AsX_3$ ( $\Delta H_B^\circ$ )	-959 kJ/mol	-305 kJ/mol	-197 kJ/mol	-58 kJ/mol
Arsenpenta-	farbloses	Festkörper	–	–
halogenide	Gas	Zers. bei $-50^\circ\text{C}$	–	–
$AsX_5$ ( $\Delta H_B^\circ$ )	-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 <sup>a</sup>	220 <sup>b</sup>	450
Siedepunkt in °C	-183	445	685	1390
Dissoziationsenergie ( $X_2(g) \rightarrow 2 X$ ) in kJ/mol	499	430	308	225

<sup>a</sup> monokliner Schwefel

<sup>b</sup> 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).

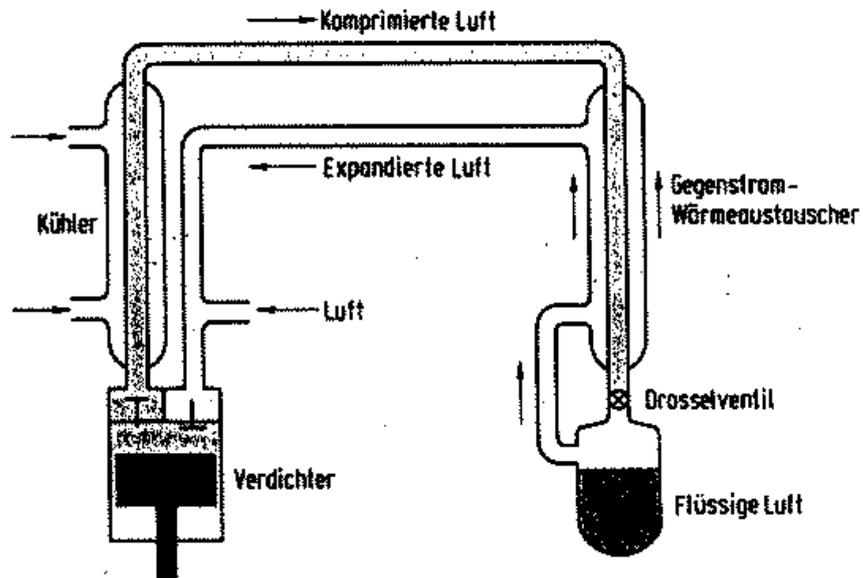


Abbildung 62: Schema der Luftverflüssigung nach Linde.

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

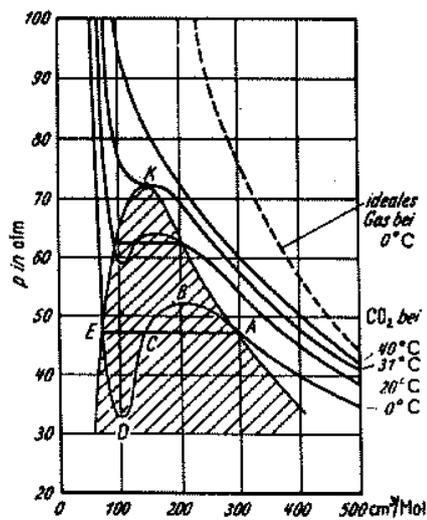


Abbildung 63: Die Isothermen für 1 mol (= 44 g) Kohlendioxid ( $\text{CO}_2$ )

Die Siedepunkte von  $\text{N}_2$  und  $\text{O}_2$  liegen bei  $-196^\circ\text{C}$  und bei  $-183^\circ\text{C}$ .

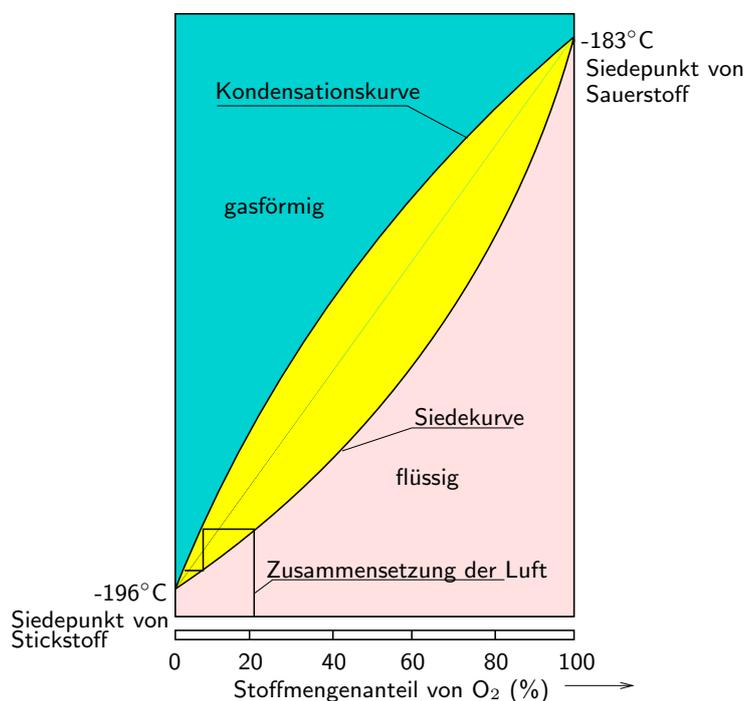
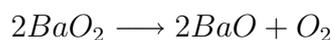


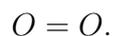
Abbildung 64: Fraktionierte Destillation flüssiger Luft.

Andere Verfahren sind Zersetzung von Peroxiden und Wasserelektrolyse



Katalyse des  $\text{H}_2\text{O}_2$ -Zerfalls

Im  $\text{O}_2$ -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).

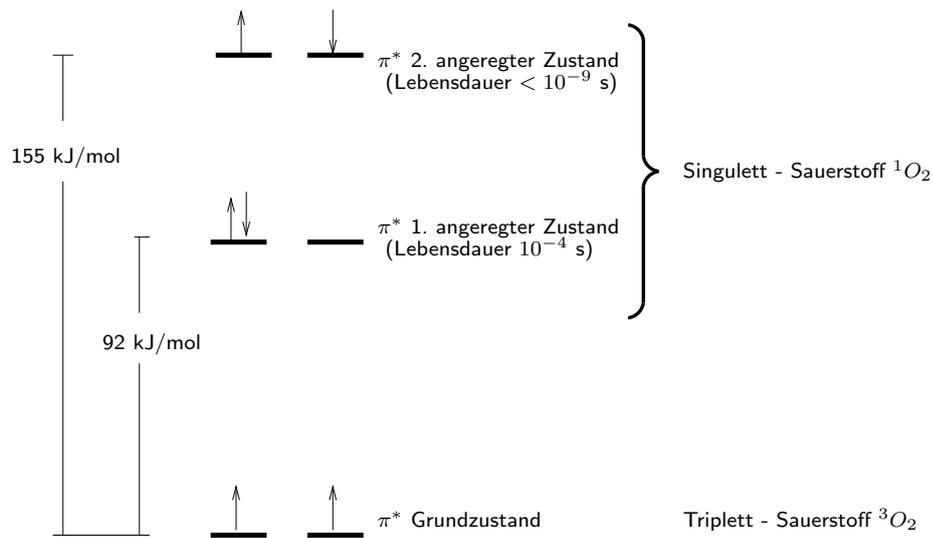
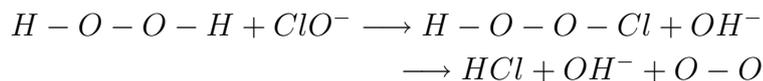


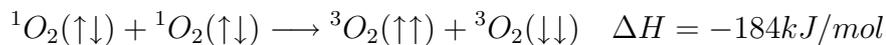
Abbildung 65: Elektronenanordnungen und Energieniveaus von Singulett- und Triplett-Sauerstoff.

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

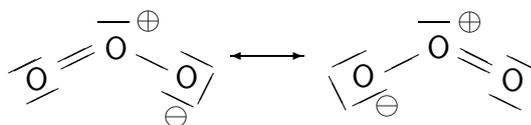


wird rotes Licht ( $\lambda = 633 \text{ nm}$ ) abgestrahlt.



### 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).

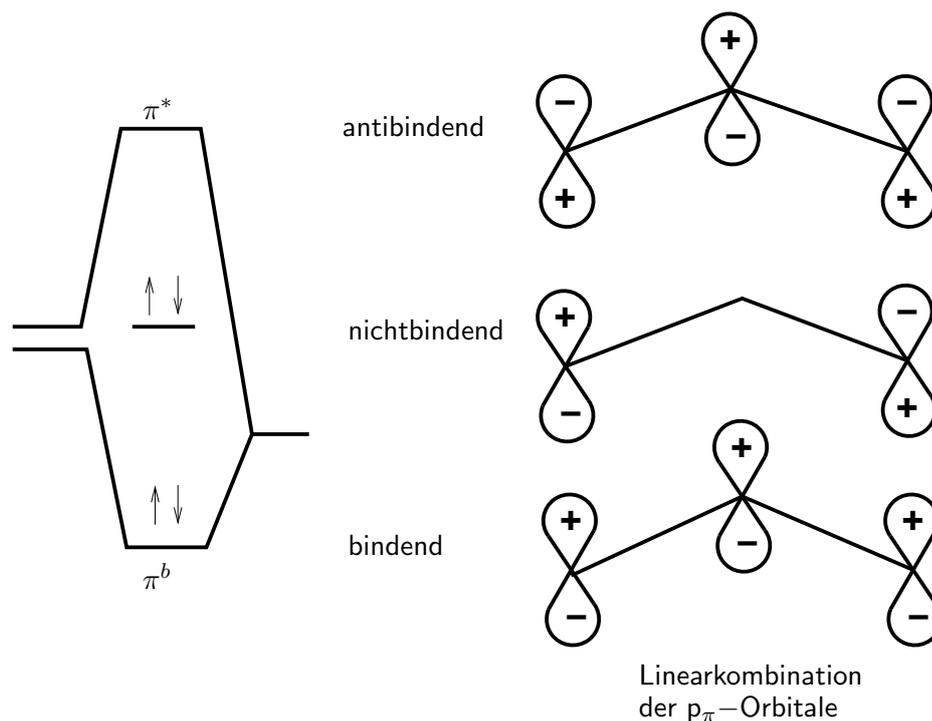


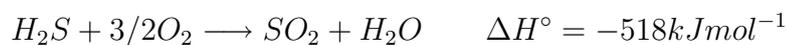
Abbildung 66: Bildung der  $\pi$ -Molekülorbitale im  $O_3$ -Molekül (3Zentren-4Elektronen-Bindung).

Die Linearkombination der drei  $p$ -Orbitale ergibt ein bindendes, ein nichtbindendes und ein antibindendes MO. Der  $\pi$ -Bindungsgrad beträgt 0,5. Die Addition mit dem Bindungsgrad der beiden  $\sigma$ -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.

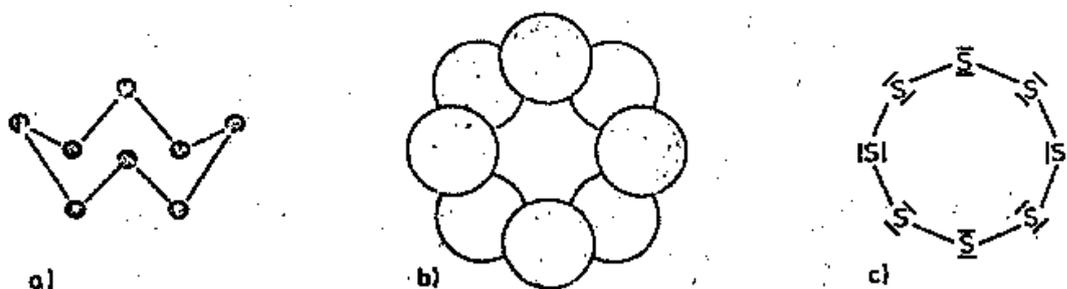


Abbildung 67: a) Anordnung der Atome im  $S_8$ -Molekül.  
b) Der  $S_8$ -Ring von oben gesehen.  
c) Strukturformel des  $S_8$ -Ringes.



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

$\alpha$ -S	rhombischer Schwefel gelb	] kristalliner Schwefel
$\beta$ -S	monokliner Schwefel gelb	
	95,6°C	
	119,6°C (Schmelzpunkt des monoklinen Schwefels)	
$\lambda$ -S	S <sub>8</sub> -Ringe, gelb leichtflüssig	] flüssiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte zwischen $\lambda$ -, $\pi$ - und $\mu$ -Schwefel abgeschreckt: plastischer Schwefel
$\pi$ -S	niedermolekulare Ringe n = 6 bis 26 S <sub>x</sub> -Ketten (x = 10 <sup>3</sup> - 10 <sup>6</sup> ) zähflüssig, dunkelbraun	
$\mu$ -S		
S <sub>n</sub>	Siedepunkt n = 1 bis 8 dunkelrotbraun	
	444,6°C	
		] gasförmiger Schwefel temperaturabhängige Gleichgewichte oberhalb 2200°C S-Atome überwiegen

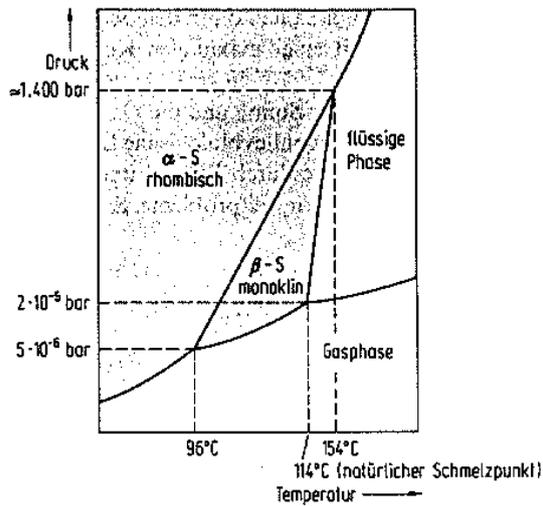
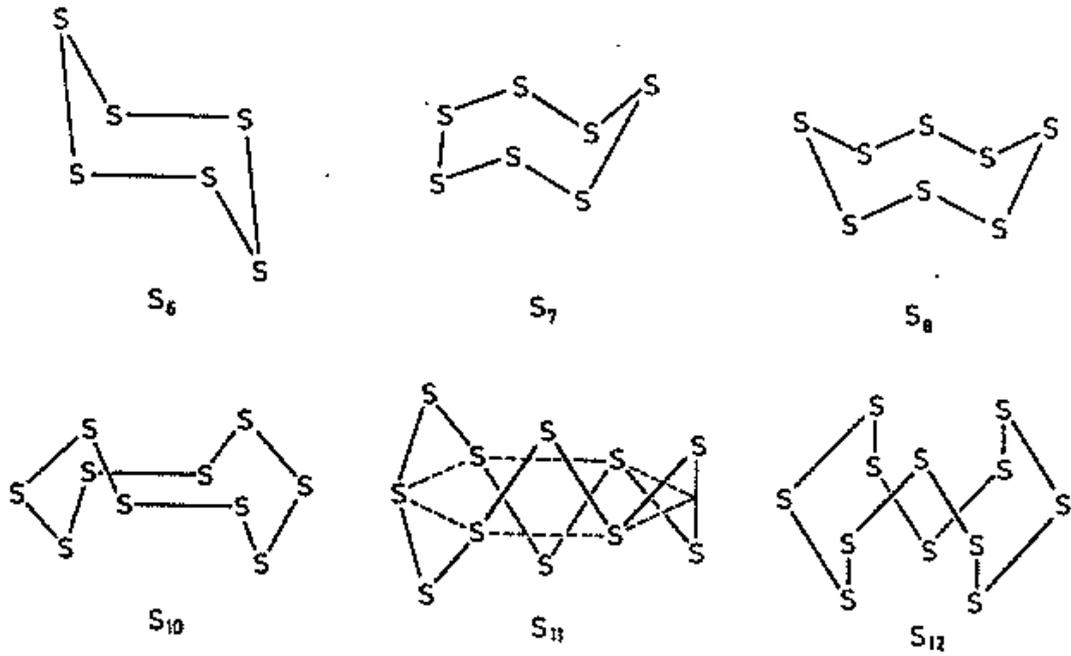
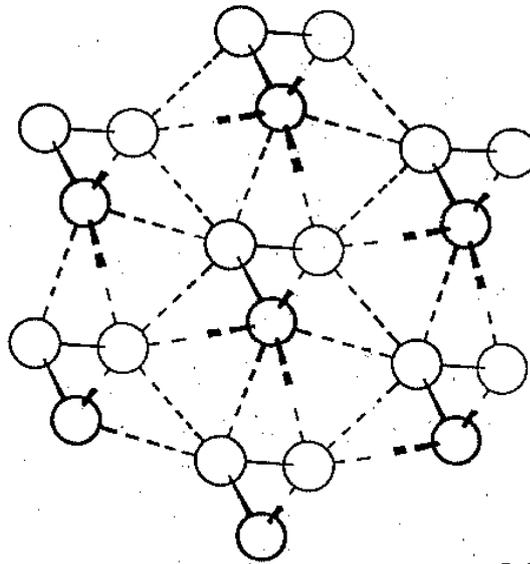


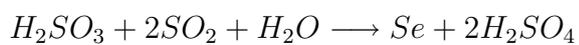
Abbildung 68: Phasendiagramm des Schwefels (nicht massstabsgerecht). Bei Normalbedingungen thermodynamisch stabil ist rhombischer  $\alpha$ -Schwefel. ER wandelt sich bei  $95,6^\circ\text{C}$  reversibel in monoklinen  $\beta$ -Schwefel um. Beide Modifikationen sind aus  $\text{S}_8$ -Ringen aufgebaut. Reiner  $\beta$ -S schmilzt bei  $119^\circ\text{C}$ . Das thermodynamische Gleichgewicht liegt aber bei  $114^\circ\text{C}$  (natürlicher Schmelzpunkt), da die Schmelze ausser  $\text{S}_8$  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.

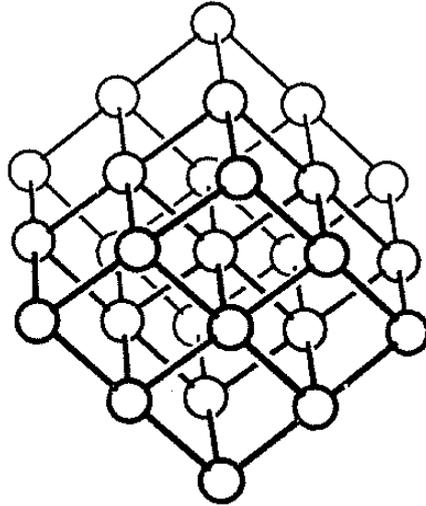


Abbildung 69: Struktur von  $\alpha$ -Polonium

#### Mineralienbilder:

- Zinkblende<sup>a</sup>
- Schwefel
- Pyrit
- Zinnober

<sup>a</sup><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

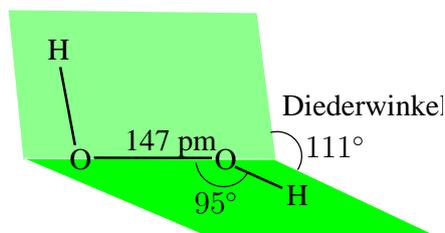


Abbildung 70: Struktur des  $H_2O_2$ -Moleküls.

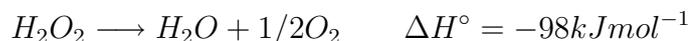
Die vier Atome des Moleküls bilden eine verdrillte Kette. Durch die Verdrillung wird die Abstossung der freien Elektronenpaare der Sauerstoffatome verringert. Die noch vorhandene Abstossung ist die Ursache für die geringe Bindungsenergie der O–O-Bindung.

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.

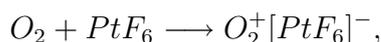


#### Redoxamphoterie von Wasserstoffperoxid

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  $1168 \text{ kJmol}^{-1}$  ausmacht. Im folgenden sind einige  $O_n$ -Teilchen miteinander verglichen.

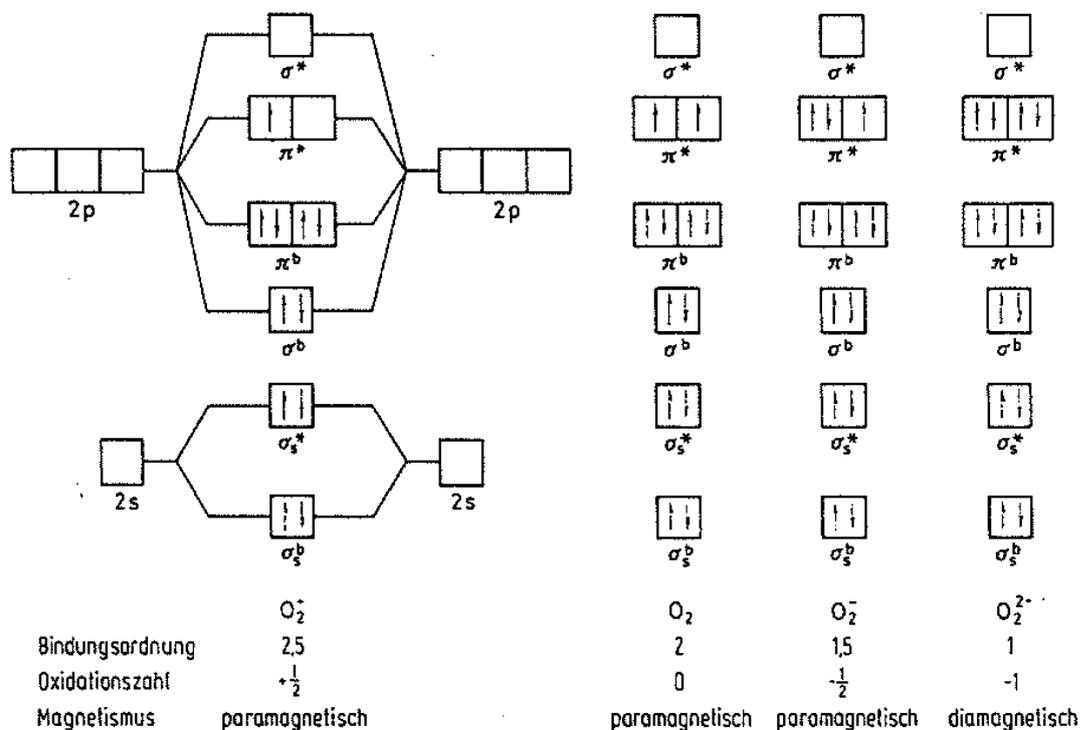

 Abbildung 71: Energieniveaudiagramme für die Teilchen  $O_2^+$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$ ;  $O_2^{2-}$ .

 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

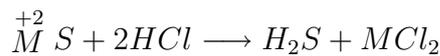
Struktur	Verbindung
Antifluorit	Li <sub>2</sub> S, Na <sub>2</sub> S, K <sub>2</sub> S
Natriumchlorid	MgS, CaS, BaS, MnS, PbS, LaS, CeS, US, PuS
Nickelarsenid	FeS, CoS, NiS, VS, TiS, CrS
Pyrit	FeS <sub>2</sub> , CoS <sub>2</sub> , NiS <sub>2</sub> , MnS <sub>2</sub> , OsS <sub>2</sub> , RuS <sub>2</sub>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

## 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 <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	Sb <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	SnS	HgS	PbS	Bi <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	CuS	CdS
gelb	orange	braun	schwarz	schwarz	dunkelbraun	schwarz	gelb



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

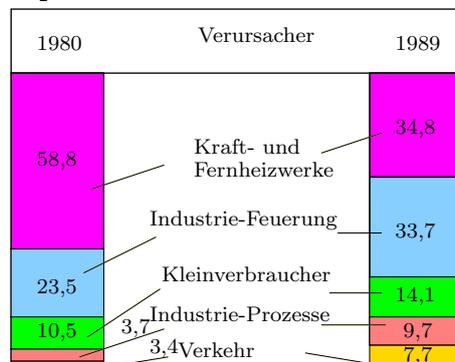
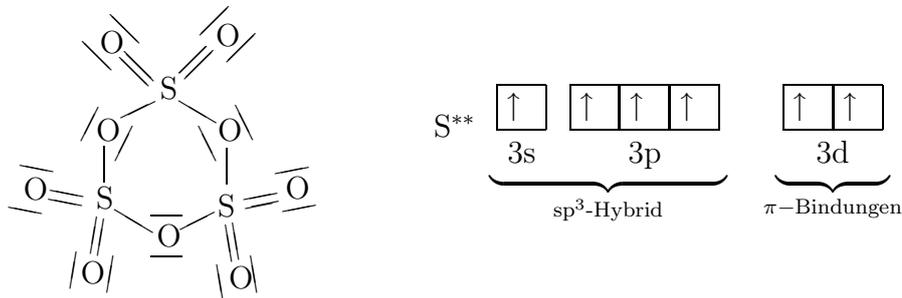
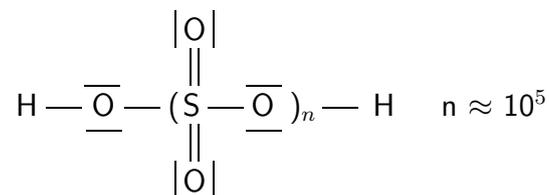
SO<sub>2</sub>-Emissionen in %

Abbildung 72: SO<sub>2</sub>-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.  $430^\circ\text{C}$  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

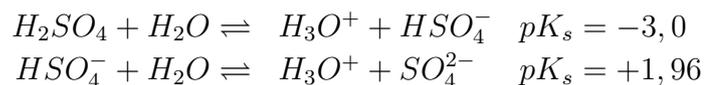
Fällung und Zerfall von Thiosulfaten

Dehydratisierende Wirkung der konzentrierten Schwefelsäure

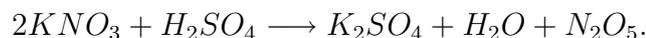
Konzentrierte Schwefelsäure ist stark wasserentziehend (Trockenmittel) und wirkt in der Hitze oxidierend.

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

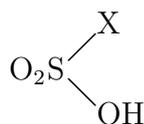
Konzentrierte  $H_2SO_4$  mit gelöstem  $SO_3$  heisst Oleum. Die in Wasser gelöste Säure ist zweibasig und stark, also praktisch vollständig dissoziiert nach



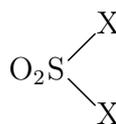
Da sie auch sehr schwer flüchtig ist kann man mit ihr die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen austreiben



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



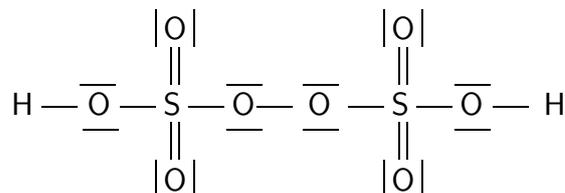
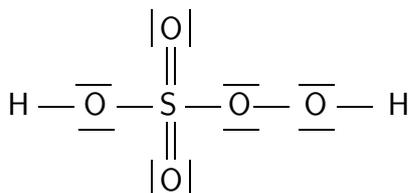
Halogenoschwefelsäuren



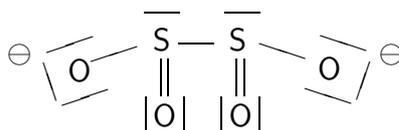
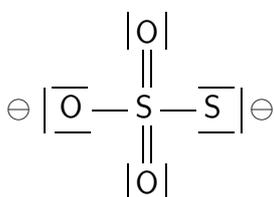
und Sulfurylhalogenide.

Chlorsulfonsäure ist ein starkes Sulfonierungsmittel ( $\text{HSO}_3^-$ , Sulfongruppe).

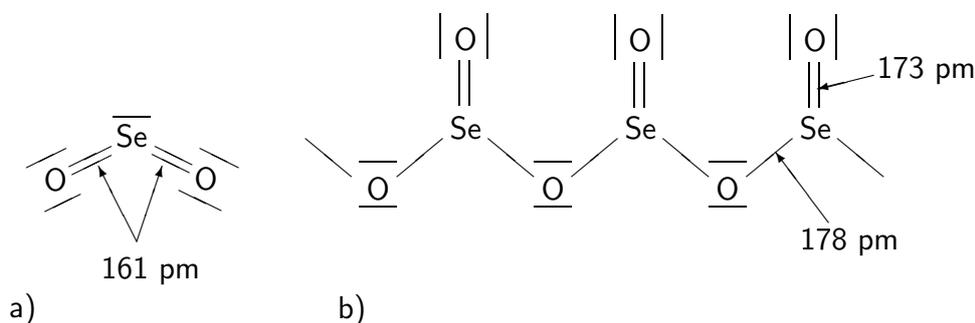
Peroxoschwefeloxide sind ähnlich gebaut, enthalten aber Peroxobrücken. Peroxomono- (Carosche Säure,  $\text{H}_2\text{SO}_5$ ) und Peroxodischwefelsäure,  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ , sind sehr starke Oxidationsmittel.



$\text{H}_2\text{SO}_3$  und  $\text{H}_2\text{SO}_4$  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  $\text{SeO}_2$ , das unter Normalbedingungen eine polymere Struktur hat.

Abbildung 73: Struktur von  $\text{SeO}_2$ .

a) Die Gasphase besteht aus  $\text{SeO}_2$ -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.

$\text{SeO}_3$  ist ein sehr starkes Oxidationsmittel, das  $\text{SO}_3$  in dieser Hinsicht bei weitem übertrifft. In Wasser bilden die beiden Oxide Selenige Säure,  $\text{H}_2\text{SeO}_3$ , und Selensäure,  $\text{H}_2\text{SeO}_4$ .  $\text{TeO}_2$  hat eine rutilartige Struktur und ist das Anhydrid der Tellurigen Säure,  $\text{H}_2\text{TeO}_3$ .  $\text{TeO}_3$  ist ein äusserst starkes Oxidationsmittel und bildet mit  $\text{H}_2\text{O}$  Orthotellursäure,  $\text{H}_6\text{TeO}_6$ . Wegen der Grösse von Te tritt eine sechsfache Koordination am Zentralatom auf.

## 8.5 Halogenverbindungen

Alle  $S-X$ -Verbindungen ausser  $\text{SF}_6$  sind wenig beständig und Hydrolyseempfindlich.

## 8.6 Anwendungen

Wasser

$\text{H}_2\text{O}_2$  wird z.B. als Perhydrol (30% ige Lösung in Wasser) zum Desinfizieren und zum Bleichen benutzt. Aus Alkalimetallperoxiden wird mit  $\text{CO}_2$  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.  $NH_4OH$ .

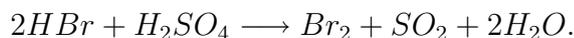


Fällung und Auflösung von Silberniederschlägen  
Fällung und Reduktion der Halogenate

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

## 9.2 Vorkommen und Darstellungen

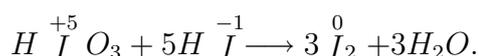
Alle Halogene sind so reaktiv, dass sie in der Natur nur in Verbindungen auftreten. Fluor wird im wesentlichen als Flussspat,  $CaF_2$ , und als Apatit,  $Ca_5(PO_4)_3(OH, F)$ , abgebaut. Es kann praktisch nur durch Elektrolyse (anodische Oxidation von  $F^-$ ) elementar aus (KF)(HF)–Schmelzen dargestellt 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<sup>a</sup>
- Halit (Steinsalz)

<sup>a</sup><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.  $\Psi$ -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  $\Psi$ -oktaedrisch (pseudooktaedrisch) koordiniert.  $XY_7$  tritt nur als  $IF_7$  auf und hat eine pentagonalbipyramidale Struktur.

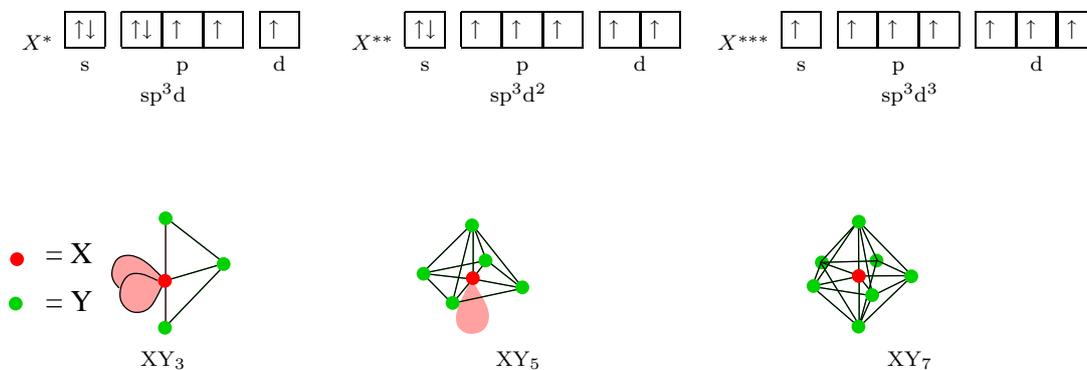


Abbildung 74: Molekülgeometrie der Interhalogenverbindungen  $XY_3$ ,  $XY_5$ ,  $XY_7$ , Hybridisierungsmodell und VSEPR-Modell liefern das gleiche Ergebnis.

### 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.

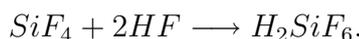
Eigenschaften von Hydrogenhalogeniden

	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

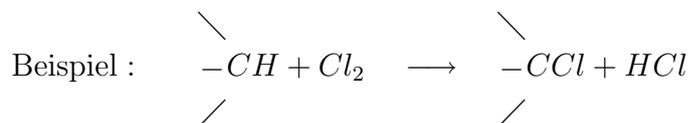
Es sind farblose stechend riechende Gase, die sich begierig in Wasser lösen ( $0^\circ\text{C}$  : 507l  $\text{HCl}$  pro 1l Wasser). Sie dissoziieren dabei unter Bildung von  $\text{H}_3\text{O}$ , sind also Säuren.  $\text{HF}$  ist die schwächste Säure,  $\text{HI}$  die stärkste, weil die Stärke der  $\text{HX}$ -Bindung in dieser Richtung abnimmt. Hydrogenfluorid,  $\text{HF}$ , wird technisch aus Flussspat hergestellt (vgl.  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Seine wässrige Lösung nennt man Flussäure (meist 40% ig). Sie wird in Polyethylenflaschen aufbewahrt, weil sie Glas ätzt. Der Ionenradius von  $\text{F}^-$  ist dem von  $\text{OH}^-$  vergleichbar; deshalb können sich die beiden Anionen in Salzen gegenseitig ersetzen. ( $\text{HF}$  und freie  $\text{F}^-$ -Ionen reagieren mit freien Calciumionen zu unlöslichem  $\text{CaF}_2$  und sind deshalb **für biologische Systeme sehr gefährlich**). Hexafluorokieselsäure wird aus Silicaten und Flussspat hergestellt



und



Sie ist ein wichtiges Vorprodukt für die Aluminiumherstellung ( $\text{AlF}_3$ , Kryolith).  $\text{HCl}$  kann durch Verbrennung mit  $\text{H}_2$  oder durch Austreiben mittels  $\text{H}_2\text{SO}_4$  aus Chloriden gewonnen werden. Bei der technisch wichtigen Chlorierung organischer Verbindungen entsteht sehr viel  $\text{HCl}$ ,



das durch Elektrolyse zu  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  weiterverarbeitet wird. Wässrige Lösungen von  $\text{HCl}$  werden als **Salzsäure** bezeichnet. Salzsäure ist eine starke, nichtoxidierende Säure, die unedle Metalle löst



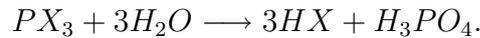
Metall + Säure  $\longrightarrow$  Salz + Wasserstoff

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

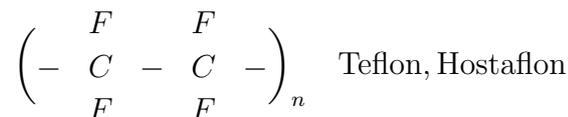


sind starke Akzeptoren für elektronenreiche Teilchen (Lewisbasen) wie z.B.  $F^-$ .

**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.



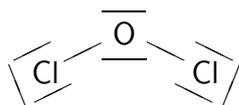
Da sie sehr langlebig sind, geraten sie unzersetzt in die höheren Atmosphärenschichten, wo sie durch die harte Sonnenstrahlung radikalisch gespalten werden. Diese Radikale bauen katalytisch das in diesen Schichten wichtige Ozon ab. Durch Polymerisation von Tetrafluorethylen erhält man Polytetrafluorethylen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



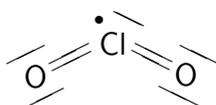
### 9.3.3 Sauerstoffverbindungen

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

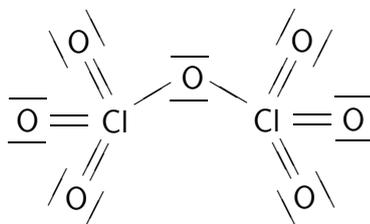
Die  $OX_2$  mit  $X=Cl, Br$  sind schwach gebundene, gewinkelte Moleküle.



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



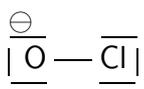
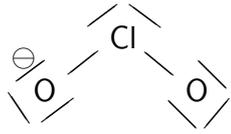
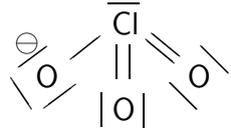
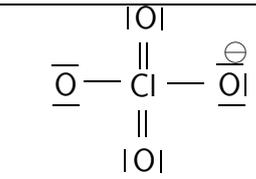
das bei tiefer Temperatur dimerisiert. Die Struktur von  $BrO_2$  legt die Formulierung eines Bromperbromats nahe,  $Br^{+1} - O - Br^{+7} O_3$ .  $Cl_2O_6$  ist ebenfalls **gemischtvalent** und muss als  $[Cl^{+5} O_2]^+ [Cl^{+7} O_4]^-$  formuliert werden. Dichlorheptaoxid,  $Cl_2O_7$ , ist das beständigste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

$\text{HClO}_n$	$\text{HClO}$	$\text{HClO}_2$	$\text{HClO}_3$	$\text{HClO}_4$
Name	Hyperchlorige Säure	Chlorige Säure	Chlorsäure	Perchlorsäure
Salze $\text{MsClO}_n$	Hypochlorite	Chlorite	Chlorate	Perchlorate
Oxidationszahl von Cl	+1	+3	+5	+7
Lewisformel der Anionen				
Mesomere Grenzstrukturen	-	2	3	4
Valenzzustand von Chlor	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ s p	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ s p d Hybridisierung	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ s p d Hybridisierung	$\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ $\uparrow$ s p d Hybridisierung
Räumlicher Bau	-	gewinkelt	pyramidal	tetraedrisch
$\sigma$ -Bindungen	1	2	3	4
$\pi$ -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.

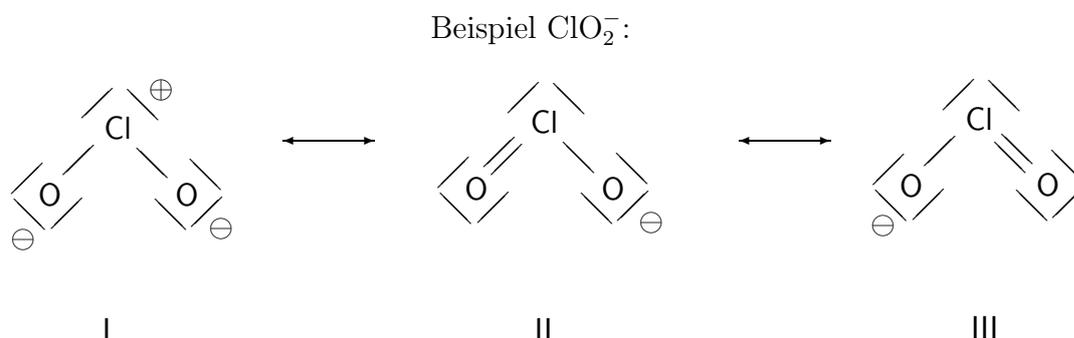


Abbildung 75: Semipolare Bindung am Beispiel von  $\text{ClO}_2^-$ .

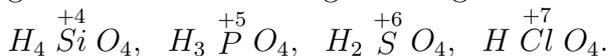
Einfachbindungslänge Cl–O: 165 pm

Doppelbindungslänge Cl=O: 145 pm

Bindungslänge Cl–O in  $\text{ClO}_2^-$ : 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  $\text{Cl}_2$  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.  $\text{HClO}_4$  ist eine der stärksten Säuren. Iodsäure und Periodsäure sind ebenso wie die entsprechenden Iodate und Periodate bekannt und wirken stark oxidierend.



Periodsäure,  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , ist eine dreibasige Säure, die zur Oligomerisierung bzw. zur Polymerisierung neigt.

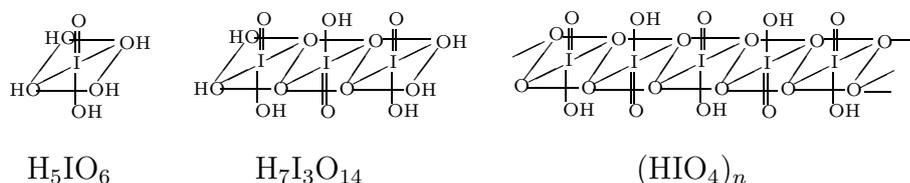


Abbildung 76: Strukturen der Periodsäuren.

In allen Periodsäuren sind die Iodatome oktaedrisch von O-Atomen koordiniert,  $\text{HIO}_4$  ist daher polymer und nicht wie  $\text{HClO}_4$  monomer.

### 9.3.4 Sauerstofffluoride

In diesen Verbindungen ist Sauerstoff stets positiv polarisiert.  $\text{OF}_2$  ist wie  $\text{H}_2\text{O}$  ein gewinkeltes Molekül. Die Verbindung ist sehr giftig.  $\text{O}_2\text{F}_2$  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	$\text{N}_3$
Ionen	$\text{CN}^-$	$\text{SCN}^-$	$\text{OSCN}^-$	$\text{N}_3^-$
	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)  $\text{HCN}$ . Sie bilden Verbindungen mit Halogenen (z.B. Bromcyan  $\text{BrCN}$ ) und untereinander (z.B. Cyanazid  $\text{CNN}_3$ ). 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

$\text{HF}$  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).  $\text{HClO}$  wird zur Desinfektion von Wasser benutzt. Chlorate werden zu Feuerwerks-, Sprengstoff- und Zündholzherstellung eingesetzt.  $\text{NaClO}_3$  wirkt auch als Herbizid.  $\text{NH}_4\text{ClO}_4$  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 Diffusionsgeschwindigkeit 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 <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
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

H<sub>2</sub> kann über viele Verfahren dargestellt werden.



Reaktionen der Alkalimetalle mit Wasser und Ethanol  
Die Wasserelektrolyse

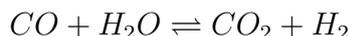
- unedles Metall + Wasser
- Wasserelektrolyse
- Kohlevergasung unter Bildung von Wassergas



- Steam-Reforming-Verfahren

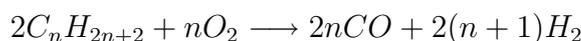


- Konvertierung von CO

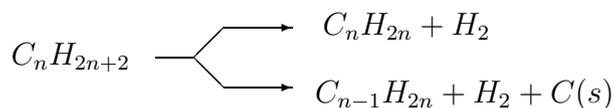


Für die Gleichgewichtskonstante gilt  $K(830^\circ\text{C}) = 1$ .

- Unvollständige Oxidation von schwerem Heizöl



- Thermische Zersetzung (Cracken) von Kohlenwasserstoffen

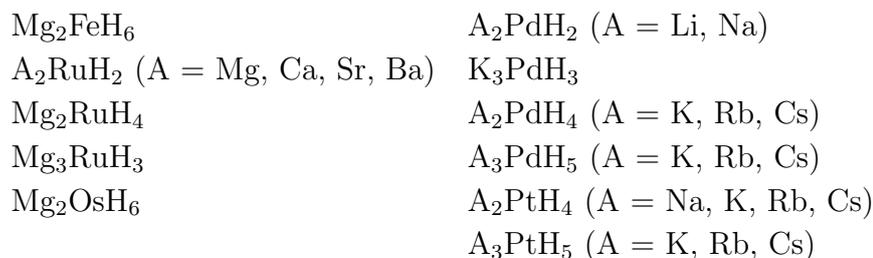


## 10.2 Verbindungen

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*<sub>2</sub>-Entwicklung,



und also basisch. Viele Übergangsmetalle bilden metallische Hydride. Besonders gut löst sich Wasserstoff in Palladium, wobei neben nichtstöchiometrischen auch definierte Verbindungen wie *Pd*<sub>2</sub>*H* und *PdH* (Steinsalzstruktur) auftreten. Dihydride, *MH*<sub>2</sub>, 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

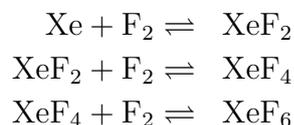
Während alle schwereren Edelgase in der Erdatmosphäre vorkommen, diffundiert Helium ebenso wie Wasserstoff mit der Zeit ins All und kann deshalb nur aus nicht erneuerbaren Quellen gewonnen werden. Die reichsten Vorkommen finden sich in Erdgasquellen in den USA (bis 8 Vol%).

### 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-

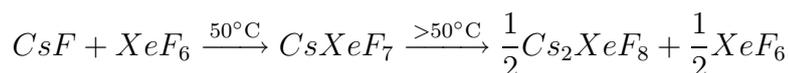
weise und exotherm:



Darstellungsbedingungen der Xenonfluoride:

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

XeF<sub>6</sub> reagiert mit Alkalimetallfluoriden zu Fluoroxenaten



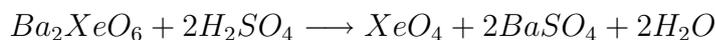
Neben den Fluoriden gibt es Oxidfluoride wie

XeO<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, XeOF<sub>4</sub>, XeO<sub>3</sub>F<sub>2</sub> und XeO<sub>2</sub>F<sub>4</sub>

und die beiden Oxide, XeO<sub>3</sub> und XeO<sub>4</sub>, die bei der Hydrolyse von XeF<sub>4</sub> und XeF<sub>6</sub>



bzw. durch Zersetzung von Bariumperxenat



entstehen. XeO<sub>4</sub> ist stark endotherm



XeO<sub>3</sub> löst sich gut in Wasser.

Die Edelgasverbindungen bestehen aus Molekülen mit polaren kovalenten Bindungen.

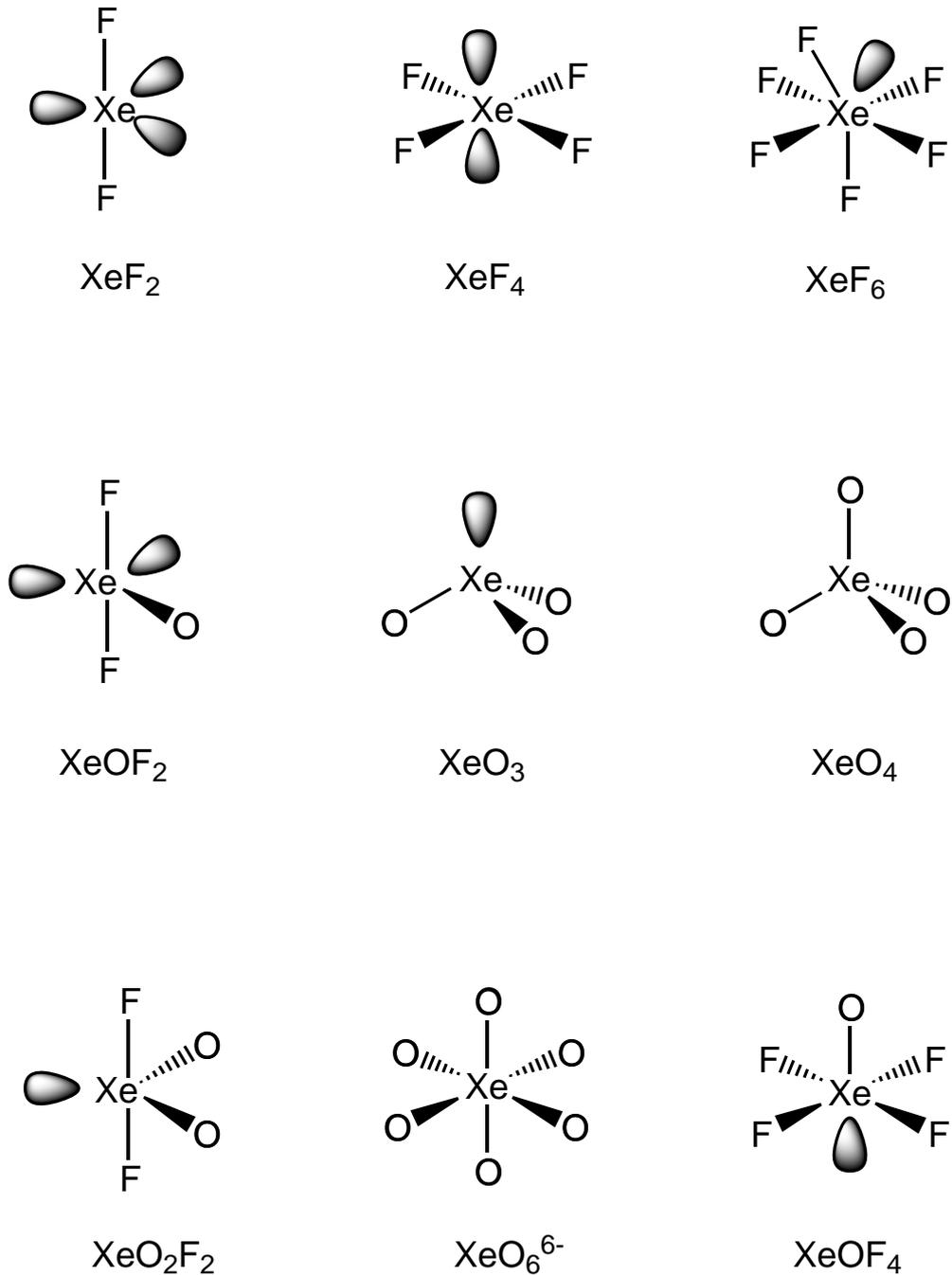


Abbildung 77: Strukturen einiger Xenonverbindungen.

Die Struktur des Moleküls  $\text{XeF}_6$  ist oktaedrisch verzerrt. Dies ist nach dem VSEPR-Modell zu erwarten, da  $\text{XeF}_6$  7 Elektronenpaare besitzt und zum  $\text{AB}_6\text{E}$ -Type gehört. Eine aus F-Atomen gebildete Dreiecksfläche wird aufgeweitet, damit das einsame Elektronenpaar Platz hat. <sup>162</sup>

### 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  
Halit, 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