
Anorganische Chemie II

— Inoffizielles Script zum 1. Kolloquium —

unkorrigierte 1. Veröffentlichung

22. Mai 2005

Autor und L^AT_EX - Layout: Werner Schwalbach

<http://BiomedizinischeChemie.de>

Dieses inoffizielle Script wurde für das 1. Kolloquium in Anorganische Chemie II im Sommersemester 2005 erstellt. Es orientiert sich an der Themenliste, die von den Assistenten zur Verfügung gestellt wurde, erhebt aber keinerlei Anspruch auf Vollständigkeit oder inhaltliche Korrektheit. Um die Wiederholung des Stoffs zu erleichtern, habe ich versucht die wichtigsten Sachverhalte in den erforderlichen Themengebieten möglichst kompakt wiederzugeben, was an einigen Stellen wohl nicht gelungen ist. Für Anregungen, Kritik und Lob bin ich immer offen.

Dieses Dokument darf ohne das Einverständnis des Autors nicht in schriftlicher oder anderer Form gegen Bezahlung verbreitet werden. Auch das Veröffentlichen auf anderen Seiten ist ohne das vorherige Einverständnis des Autors nicht gestattet.

Anmerkungen zum Script

Noch nicht aufgenommen wurden...

Thema	zu finden in...
Theorien und Modelle	
Lewis Formeln	Riedel
Atommodell	Riedel
Trends im Periodensystem metallischer Zustand	Riedel, Holleman-Wiberg
Trennungsgang	
Wasserstoff	
Stabilitäten und Reaktionsmuster der Hydride	
Gruppe 1	
kovalenter Bindungsanteil der Halogenverbindungen	
Komplexbildung der Alkalimetalle mit Cryptanden und Kronenethern	
Gruppe 2	
Verwendung der Erdalkalimetalle als Reduktionsmittel	
Amphoterie der Hydrodide	
thermische Stabilität der Carbonate	
Kovalenter Bindungsanteil und Struktur von $(\text{BeH}_2)_n$ & $(\text{BeX}_2)_n$	
Grignard Verbindungen	
Gruppe 13	
Subhalogenide des Bor	
Aquoionen-Kondensation	vermutliche Holleman-Wiberg
μ -Hydroxobrücken	Holleman-Wiberg
Halogeno- und Chelatkomplexe	
Gruppe 14	
Boudouard- und Wassergas Gleichgewichte <i>in der Technik</i>	
Metallorganische Verbindungen	
Gruppe 15	
Einlagerungsnitride	
Reaktionsgeschwindigkeit des Stickstoffs	
Kreislauf des Stickstoffs in der Natur	

Gruppe 16

Ringabbaureaktionen bei S bis Te

Gruppe 17

thermische Dissoziation

Reduktionspotentiale

Reaktivität ionischer und kovalenter Halogenide

Halogenbrücken

Darstellung wasserfreier Halogenide

Gruppe 18

Entdeckungsgeschichte

Technische Anwendung

Oxide und Fluoride: Strukturen, Stabilitäten und Bi- teilweise Riedel
nungsverhältnisse

Sollten Informationen zu diesen Themen von jemandem entdeckt worden sein, so wäre ich für eine Quellenangabe oder noch besser eine kurze Zusammenfassung mit Quellenangabe sehr dankbar. Letzteres würde dann unverzüglich in das Script aufgenommen werden.

Email an: werner.schwalbach@students.uni-mainz.de

Entwicklung des Scripts

9. Mai 2005

unkorrigierte Vorabversion

Diese Version enthält die Gruppen 1, 2, 13, 14 und 18 sowie ein Kapitel über den Wasserstoff. Die Modelle und Theorien sind weitestgehend komplett und die Trends nur bruchstückhaft vorhanden. Diese Version wurde noch nicht Korrektur gelesen, was vor Erscheinen der nächsten Version geschehen wird. Aus diesem Grund bitte ich um Nachsicht, was die unannehmbare Anzahl von Tipp- und Rechtschreibfehlern betrifft.

22. Mai 2005

1. Veröffentlichung

Erweiterung um die Gruppen 15, 16 und 17, Erweiterung der Anhänge, Vergrößerung des Textsatzes. Diese Veröffentlichung wurde noch nicht auf Fehler jedwilliger Art überprüft.

geplant

2. Veröffentlichung

Korrektur der Tipp- und Rechtschreibfehler, Erweiterung der fehlenden Punkte

Inhaltsverzeichnis

Teil I: Theorien und Modelle	1
1 Trends im Periodensystem	2
1.1 E_{ion} , e_{aff} , EN, Oxidationsstufen, V_{atom} , r_{Atom} und r_{ion}	2
1.1.1 Ionisierungsenergie	2
1.1.2 Elektronegativität nach Pauling EN	2
1.1.3 Elektronenaffinität e_{aff}	3
1.1.4 Atomradius r_{atom}	3
1.1.5 Ionenradius r_{ion}	3
1.2 Binäre Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen	4
1.3 Härte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpie	4
1.4 Schrägbeziehungen	4
2 Modelle	5
2.1 Das VSEPR Modell	5
2.1.1 Grundregeln des VSEPR-Modells	5
2.1.2 Geometrie und Hybridisierung	5
2.1.3 Grenzen des VSEPR Modells	6
2.2 Doppelbindungsregel	6
2.3 Isoelektronie	6
2.4 MO - Modell und Diagramme	6
2.5 inert pair effect	8
2.6 Magnetismus	8
2.7 HSAB Konzept – Die Pearson Härte	8
2.8 Das Bändermodell	9
2.9 Das Atommodell	10
2.9.1 Das Orbitalmodell	10

Teil II: Chemie der Hauptgruppen	11
1 Das Element Wasserstoff H₂	12
1.1 Darstellung und Verwendung	12
1.2 Eigenschaften	13
1.3 Isotope des Wasserstoff	13
1.4 Hydride	14
1.4.1 Kovalente Hydride	14
1.4.2 Salzartige Hydride	14
1.4.3 Metallische Hydride	14
1.5 naszierender Wasserstoff	14
1.6 Wasserstoffbrückenbindungen	15
2 Die Alkalimetalle	16
2.1 Auftreten, Verwendung, Gewinnung	16
2.2 Eigenschaften der Alkalimetalle	17
2.3 Flammenfärbung	17
2.4 Reaktionen der Alkalimetalle	17
2.5 Halogenide	18
2.6 Hydride	18
2.7 Sauerstoffverbindungen	18
2.7.1 Oxide, Peroxide, Hyperoxide	18
2.7.2 Ozonide und Suboxide	19
2.7.3 Hydroxide	20
2.8 Salze	20
2.9 Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak	21
3 Die Erdalkalimetalle	22
3.1 Physikalische Eigenschaften	22
3.2 Auftreten, Gewinnung und Verwendung	22
3.3 Allgemeines Reaktionsverhalten	24
3.4 Hydride und Carbide	24
3.5 Halogene	25
3.6 Oxide und Hydroxide	25
3.7 Salze	26
3.8 Wasserhärte und Ionentauscher	26
3.8.1 temporäre und permanente Härte und ihre Entstehung	26
3.8.2 Härtegrad	27
3.8.3 Ionenaustauscher	27
3.9 Schrägbeziehungen	27
3.9.1 Beispiel: Lithium / Magnesium	28
3.9.2 Beispiel: Beryllium / Aluminium	28
4 Gruppe 13: Borgruppe	29
4.1 Auftreten, Gewinnung, Verwendung	29
4.2 Über die Elemente	30
4.2.1 B, [He] 2s ² 2p ¹ : Das Bor	30

4.2.2	Al, [Ne] 3s ² 3p ¹ : Aluminium	31
4.2.3	Gallium Ga [Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ , Indium In [Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ und Tallium Tl [Tl] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹	32
4.3	Hydride	32
4.3.1	Borane	32
4.3.2	WADE-Regel	33
4.3.3	Carborane	33
4.4	Halogenide	34
4.4.1	Halogenide des Bor	34
4.4.2	Halogenide von Aluminium, Gallium, Tallium und Indium	34
4.5	Oxide, Sauerstoffsäuren und Hydroxide	34
4.5.1	... des Bor	34
4.5.2	... des Aluminium	35
4.5.3	... von Gallium, Indium und Tallium	35
4.6	Stickstoffverbindungen	36
4.6.1	Stickstoffverbindungen des Bor	36
4.6.2	Andere Stickstoffverbindungen der 13. Hauptgruppe	37
4.7	Salze	37
4.7.1	Salze des Aluminiums	37
4.7.2	Die anderen Salze	37
5	Gruppe 14: Die Kohlenstoffgruppe	38
5.1	Auftreten, Gewinnung, Verwendung	38
5.1.1	Kohlenstoff C	38
5.1.2	Silicium, Germanium, Zinn und Blei	39
5.2	Über die Elemente	39
5.2.1	Kohlenstoff: Graphit und Fullerene	39
5.2.2	Silicium, Germanium, Zinn und Blei	40
5.3	Hydride	41
5.4	Carbide und Silicide	41
5.5	Halogenide	42
5.6	Oxide, Sauerstoffsäuren und Hydroxide	42
5.6.1	Kohlenstoff	42
5.6.2	Silicium	43
5.6.3	Exkurs: Anwendung der Siliciumoxide	45
5.6.4	Germanium, Zinn und Blei	45
5.7	Sulfide	46
5.8	Stickstoffverbindungen	46
5.9	Exkurs: Der Bleiakkumulator	47
6	Gruppe 15: Stickstoffgruppe	48
6.1	Auftreten, Gewinnung und Verwendung	48
6.2	Über die Elemente	49
6.2.1	Stickstoff	49
6.2.2	Phosphor	49
6.2.3	Arsen	50
6.2.4	Antimon und Bismut	50

6.3	Wasserstoffverbindungen	51
6.3.1	Hydride	51
6.3.2	Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs	51
6.4	Binäre Verbindungen	51
6.5	Halogenide und Oxohalogenide	52
6.5.1	... des Stickstoff	52
6.5.2	... des Phosphor	52
6.5.3	... des Arsen, Antimon und Bismut	52
6.6	Oxide und Sauerstoffsäuren	52
6.6.1	... des Stickstoff	52
6.6.2	... des Phosphor	54
6.6.3	... des Arsen	55
6.6.4	... des Antimon	56
6.6.5	... des Bismut	56
6.7	Sulfide	56
6.8	Phosphor - Stickstoff Verbindungen	57
7	Gruppe 16: Die Chalkogene	58
7.1	Auftreten, Gewinnung und Verwendung	58
7.2	Über die Elemente	59
7.2.1	Sauerstoff	59
7.2.2	Schwefel	59
7.2.3	Selen und Tellur	60
7.3	Chemie des Sauerstoffs	60
7.3.1	Allgemeines Reaktionsverhalten	60
7.3.2	Hydride	60
7.3.3	Oxidionen	61
7.3.4	Peroxosäure	61
7.3.5	Autoxidation	61
7.4	Chemie des Schwefel, Selen und Tellur	61
7.4.1	Hydride und Wasserstoffverbindungen	61
7.4.2	Oxide und Sauerstoffsäuren des Schwefels	62
7.4.3	Oxide und Oxosäuren von Selen und Tellur	63
7.5	Halogenide	63
8	Gruppe 17: Die Halogene	65
8.1	Auftreten, Gewinnung, Verwendung	65
8.2	Über die Elemente	66
8.2.1	Fluor	66
8.2.2	Chlor	66
8.2.3	Brom	66
8.2.4	Iod	66
8.2.5	Oxidationsverhalten	67
8.2.6	Interhalogenverbindungen	67
8.3	Halogenverbindungen	68
8.3.1	Halogenwasserstoffe	68
8.3.2	Flußsäure HF als Lösungsmittel	68

8.4	Sauerstoffverbindungen der Halogene	68
8.4.1	Sauerstoffsäuren der Halogene	68
8.4.2	Sauerstoffsäuren des Chlor	69
8.4.3	Oxide der Halogene	69
8.5	Sauerstofffluoride	70
9	Gruppe 18: Die Edelgase	71
9.1	Gewinnung und Verwendung	71
9.2	Verbindungen	71
9.2.1	Halogenide	71
9.2.2	Oxide, Oxidfluoride und Oxosalze	72
10	Gewinnungsverfahren	73
10.1	Aluminothermisches Verfahren	73
10.2	ANDRUSSOW Verfahren	73
10.3	Chlor-Alkali Elektrolyse – DOWNS Verfahren	73
10.4	Eloxal - Verfahren	74
10.5	HABER-BOSCH Verfahren	74
10.6	Kontakt Verfahren	74
10.7	OSTWALD Verfahren	75
10.8	RASCHIG Synthese	75
10.9	ROCHOW Verfahren	75
10.9.1	Synthese von Silikon	76
10.10	SOLVAY Verfahren	76

Teil III: Anhänge	77
A Formelsammlung	78
A.1 Quantenmechanik	78
A.2 Vom Atom zum Molekül	78
A.3 Festkörper	79
A.4 Elektrochemie	79
A.5 Rekationsenthalpie	80
Literaturverzeichnis	81
L.1 Literatur zur Allgemeinen und Anorganische Chemie	81
L.2 Zusammenfassungen zur Anorganischen Chemie	82
L.3 Literatur zur Organischen Chemie	82
L.4 \LaTeX	82

Teil I

— Theorien und Modelle —

1 Trends im Periodensystem

Dieses Kapitel stellt in kurzer Form einige Trends im Periodensystem vor. Darunter befinden sich, mir ihren Abkürzungen:

1. Ionisierungsenergie E_{ion} , Elektronenaffinität e_{aff} , Elektronegativität (nach Pauling) EN, Oxidationsstufen, Atomvolumina V_{atom} , Atmorradien r_{Atom} und Ionenradien r_{ion} .
2. Die saure / basische / amphotere Natur binärer Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen und ihr Bindungscharakter. Trends bei den Standardbildungsenthalpien.
3. Trend bei Härte, Siedepunkten und Verdampfungsenthalpien
4. Schrägbeziehungen

1.1 E_{ion} , e_{aff} , EN, Oxidationsstufen, V_{atom} , r_{Atom} und r_{ion}

1.1.1 Ionisierungsenergie

Die Ionisierungsenergie beschreibt das Entfernen von Elektronen von einem Atom. Sie wird in kJ mol^{-1} oder eV angegeben. Je höher die E_{ion} , desto schwerer ist es ein Elektron zu entfernen. Die folgenden EION eines Atoms sind immer höher als die erste E_{ion} . Einige Anmerkungen und Ausnahmen:

1. Bei Betrachtung der E_{ion} ist nicht nur die effektive Kernladung wichtig, sondern auch der Abstand des zu entfernenden Elektrons vom Kern. Die E_{ion} ist z.B. in der 3. Periode ($n=3$) geringer als in der 2. Periode ($n=2$).
2. 2s-Orbitale schirmen einzelne 2p Elektronen sehr gut ab. (Dies ist z.B. bei Bor der Fall. Es hat eine niedrigere E_{ion} als Beryllium, weil die 2p Elektronen des Bor durch das 2s Paar relativ gut abgeschirmt werden).
3. Bei energetisch günstigen Orbitalkonfigurationen (halbe Besetzung (z.B. N) oder volle Besetzung (z.B. Ne)) ist es schwieriger Elektronen zu entfernen. Bei energetisch ungünstiger Orbitalbesetzung (z.B. 4 Elektronen im 2p Orbital des Sauerstoffs) ist es leichter ein Elektron zu entfernen.

Die Ionisierungsenergie E_{ion} nimmt tendenziell (Ausnahmen beachten) von links nach rechts und von unten nach oben zu.

1.1.2 Elektronegativität nach Pauling EN

Die Elektronegativität EN nach Pauling beschreibt die Tendenz eines Atoms Bindungselektronen an sich zu ziehen. Je höher der EN - Unterschied zwischen zwei Bindungspartnern ist, desto weniger kovalent wird die Bindung. Das weniger elektronegative Atom wird tendenziell positiv δ^+ und das elektronegativere Atom tendenziell negativ δ^- .

Die Elektronegativität EN nach Pauling nimmt von links nach rechts und von unten nach oben im Periodensystem zu.

1.1.3 Elektronenaffinität e_{aff}

Die Elektronenaffinität e_{aff} beschreibt das Bestreben eines Atoms weitere Elektronen aufzunehmen. Ausnahme: Bei energetisch günstigen Orbitalkonfigurationen (halbe Besetzung (z.B. N) oder volle Besetzung (z.B. Ne)) ist es schwieriger Elektronen hinzuzufügen. Edelgase haben (fast) keinerlei Bestreben weitere Elektronen aufzunehmen.

Die e_{aff} nimmt tendenziell (Ausnahmen beachten) von links nach rechts zu. Innerhalb der Gruppen ist kein eindeutiger Trend ersichtlich.

1.1.4 Atomradius r_{atom}

Tendenziell nimmt der Atomradius r_{atom} (bei kovalenten Bindungen) von links nach rechts innerhalb einer Periode ab. Dies lässt sich durch die zunehmende Abschirmung erklären. Abschirmung bedeutet, dass die Elektronen niedrigerer Schalen die positive Ladung des Kernes abschirmen und die weiter außen sitzenden Elektronen eine geringere Anziehung an den Kern erfahren. Ein Elektron kann genau ein Kation abschirmen.

Zur Bestimmung der effektiven Kernladung Z_{eff} werden die so genannten SLATER-Regeln herangezogen:

$$\text{effektive Kernladung } Z_{\text{eff}} = \text{Kernladung } Z - \text{Abschirmung } S \quad (1.1)$$

Die Abschirmung ergibt sich aus folgenden Kriterien. Es wird ein Elektron einer beliebigen Schale betrachtet.

1	Elektronen in höheren Schalen ($n + x \mid x > 0$) schirmen zu	0% ab
2	Elektronen in der gleichen Schale (n) schirmen zu	35% ab
3	Elektronen in der darunter liegenden Schale ($n - 1$) schirmen zu	85% ab
4	Elektronen in allen darunter liegenden Schalen ($n - y \mid y > 1$) schirmen zu	100% ab

Die effektive Kernladung Z_{eff} nimmt tendenziell von links nach rechts in einer Periode zu. Der Atomradius r_A nimmt tendenziell von links nach rechts in einer Periode ab, (und von oben nach unten zu). Diese beiden gegensätzlichen Tendenzen führen zu folgender Erklärung: Da die effektive Kernladung immer weiter steigt, werden die Elektronen in den äußeren Orbitalen immer stärker zum Kern hingezogen. Dadurch verringert sich der Atomradius.

1.1.5 Ionenradius r_{ion}

Allgemein gilt, wie sicherlich schon bekannt:

- ▷ Kationen sind kleiner als ihre zugrunde liegenden Atome, da die Elektronen durch die erhöht positive Ladung stärker zum Kern gezogen werden.
- ▷ Anionen sind größer als ihre zugrunde liegenden Atome.

Der Ionenradius r_{ion} nimmt innerhalb einer Gruppe des Periodensystems zu. Dies hängt damit zusammen, dass in jeder Periode eine neue Schale begonnen wird.

1.2 Binäre Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen

Allgemein gesprochen existieren Neutralsäuren, Anionensäuren und Kationensäuren, wobei die Anionensäuren stärker als die Neutralsäuren sind.

▷ **Wasserstoffsäuren** $H_x \text{Element}$

Die Säurestärke nimmt von links nach rechts und von oben nach unten im Periodensystem zu.

▷ **Sauerstoffsäuren** $H_x \text{ElementO}_y$

- Je mehr Sauerstoff die Säure enthält desto Stärker ist sie im Vergleich mit ähnlichen Säuren.
- Die Säurestärke nimmt von links nach rechts und von unten nach oben im Periodensystem zu.

Eine genaue Abstufung der Säurestärke anhand des pKs Wertes sieht wie folgt aus:

pKs-Wert	Säurestärke
pKs < 0	starke Säure
pKs 0 bis 4	mittelstarke Säure
pKs 4 bis 9	schwache Säure
pKs > 9	sehr schwache Säure

Diese Abstufung ist besonders dann wichtig, wenn Vereinfachungen im Massenwirkungsgesetz vorgenommen werden sollen.

1.3 Härte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpie

1.4 Schrägbeziehungen

Unter Schrägbeziehungen versteht man das ähnliche Reaktionsverhalten zweier Elemente, die sich schräg gegenüber stehen. Gemeinhin wird es nur auf die 2. und 3. Periode angewandt. Dieses Thema wird in Teil II in Abschnitt 3.9 genauer behandelt und mit Beispielen unterlegt.

2 Modelle

Dieses Kapitel stellt in kurzer Form folgende Modelle und Theorien vor:

Modelle VSEPR-Modell, MO-Diagramme, HSAB-Konzept (Pearson), Bändermodell, Atommodell

Konzepte LEWIS-Formeln, Doppelbindungsregel, Isoelektronie, Inert Pair Effect, Magnetismus.

2.1 Das VSEPR Modell

Ziel des VSEPR-Modells ist es Aussagen über die Geometrie von Molekülen zu machen. VSEPR steht für „*valence shell electron pair repulsion*“. Es wird, wie der Name schon vermuten lässt, die Abstoßung der Valenzelektronenpaare betrachtet. Elektronen versuchen, wie bekannt ist, auf Grund gleicher Ladung den größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen. Es muss demnach nur die weitmögliche Entfernung auf einer Kugelschale hergestellt werden. Dies wird durch das VSEPR-Modell ausgedrückt.

Empfohlene Literatur: [SteWolf1]

2.1.1 Grundregeln des VSEPR-Modells

Die Grundregeln des VSEPR-Modells sind:

1. Die Elektronenpaare der Valenzschale (Bindungselektronen) stoßen sich gegenseitig ab und versuchen aus diesem Grund den größtmöglichen Abstand zueinander einzunehmen. Im VSEPR Modell werden für diese Regel Doppel- und Dreifachbindungen nur als einfache Bindung gewertet.
2. Einsame (freie) Elektronenpaare benötigen mehr Platz als normale Bindungen. Sie verschieben daher andere Bindungen zur Seite.
3. Mehrfachbindungen (Doppel- und Dreifachbindungen) benötigen mehr Raum als Einfachbindungen.

2.1.2 Geometrie und Hybridisierung

Die Geometrie der Moleküle sieht nach oben genannten Regeln nunmehr wie folgt aus:

bindende EP	freie EP	Formel	Elektronenstruktur	Molekülstruktur	Hybridisierung
2	—	AX ₂	linear	linear	sp
3	—	AX ₃	trigonal planar	trigonal planar	sp ²
2	1	AX ₂ E		gewinkelt	
4	—	AX ₄	tetraedrisch	tetraedrisch	sp ³
3	1	AX ₃ E		trigonal pyramidal	

2	2	AX ₂ E ₂		gewinkelt	
5	—	AX ₅	trigonal bipyramidal	trigonal bipyramidal	sp ³ d
4	1	AX ₄ E		verzerrt	
3	2	AX ₃ E ₂		T-förmig	
2	3	AC ₂ E ₃		linear	
6	—	AX ₆	oktaedrisch	oktaedrisch	sp ³ d ²
5	1	AX ₅ E		quadratisch pyramidal	
4	2	AX ₄ E ₂		quadratisch planar	

2.1.3 Grenzen des VSEPR Modells

2.2 Doppelbindungsregel

Doppelbindungen entstehen durch Überlappung von p-Orbitalen. Man spricht daher von (p-p) π Bindungen. Die Neigung solche Bindungen einzugehen ist in der 2. Periode des Periodensystems, um genauer zu sein bei Kohlenstoff C, Sauerstoff O und Stickstoff N, am höchsten. Elemente höherer Perioden neigen vielmehr zur Ausbildung von Einfachbindungen.

2.3 Isoelektronie

Streng genommen sind Moleküle und Ionen isoelektronisch zueinander, wenn Sie die gleiche Anzahl von Atomen, Elektronen und die gleiche Elektronenkonfiguration besitzen.

Im weiteren Sinne spricht man auch von Isoelektronie, wenn gleiche Valenzelektronenanzahl und Konfiguration vorliegt. Dies ist zum Beispiel bei BO₂ / BF₂ und BF₄⁻ / Cl₄⁻ der Fall. Eine genauere Bezeichnung für diesen Fall wäre der Begriff *Isovalenzelektronie*.

Ein weiterer Begriff in diesem Zusammenhang ist „isoster“. Isoster sind Teilchen, die isoelektronisch sind und die gleiche Gesamtladung besitzen.¹

2.4 MO - Modell und Diagramme

Durch die Überlappung, welche durch Annäherung erfolgt, von zwei oder mehr Atomorbitalen entsteht ein neues Molekülorbital. Um genau zu sein gibt es zwei Zustände, die auftreten:

1. die Elektronen halten sich bevorzugt zwischen den beiden Kernen auf (bindendes MO)
2. die Elektronen halten sich bevorzugt soweit wie möglich vom Zentrum entfernt (antibindendes MO)

Zustand (1) ist energetisch wesentlich günstiger als der Ausgangszustand von zwei getrennten Atomorbitalen und als Zustand (2). Die Elektronen hemmen hier nämlich die Abstoßung der positiv geladenen Kerne und zudem wird auch noch der Potentialkasten für die Valenzelektronen größer.

Die verschiedenen MO-Orbitale werden mit den griechischen Buchstaben σ , π , δ ... (analog zu s, p, d...) bezeichnet. Für die Besetzung der MOs gelten weiterhin die HUNDSche Regel² und PAULI Verbot³.

¹siehe [Riedel]460

²**HUNDSche Regel:** Orbitale werden erst einfach und dann doppelt besetzt

³**PAULI Verbot:** Elektronen dürfen in einem Orbital nicht die gleichen Spin haben

Die Entstehung der MOs sieht wie folgt aus: Wie oben schon erwähnt kommt es zur Annäherung zweier Atome und deren Orbitale treten miteinander in Wechselwirkung. Für σ -MOs ergibt sich ein bindendes σ -MO und ein antibindendes σ^* -MO. In der zweiten Periode stoßen wir nun zudem noch auf π -MOs. π -MOs entstehen aus π -Orbitalen, wobei hier die drei verschiedenen π -Orbitale unterschieden werden müssen.

Wir gehen von einem kartesischen Koordinatensystem aus mit der x-Achse in der Horizontalen, der y-Achse in der Vertikalen und der z-Achse senkrecht auf beiden nach vorne gerichtet. Auf jeder der Achsen „liegt“ ein p-Orbital.

1. Die beiden p_x - Orbitale nähern sich einander an und bilden ein bindendes σ -MO und ein antibindendes σ^* -MO. (Achtung: Es bilden sich σ - Molekülorbitale durch die Annäherung der p_x - Orbitale und keine π - Molekülorbitale!)
2. Die p_z und p_y - Atomorbitale stehen zueinander und jeweils senkrecht auf der x-Achse. Sie bilden jeweils ein bindendes π und ein antibindendes π^* Molekülorbital. Die π -MOs sind entartet.

Molekülorbitale folgen einige Regeln, die wie folgt aussehen:

1. Die Anzahl der gebildeten MOs entspricht der Anzahl der Ausgangsatomorbitale
2. Nur Orbitale mit gleicher Symmetrie haben nicht verschwindende Wechselwirkungen.
3. Die Stärke der Wechselwirkungen und damit die energetische Verschiebung hängt von der Überlappung der jeweiligen Atomorbitale ab. Das heißt, dass im Allgemeinen σ -MOs energetisch tiefer als π -MOs liegen.

Molekülorbital-Diagramme auch mit MO-Diagramme abgekürzt, werden (unter anderem) angewandt um das MO-Modell zu veranschaulichen. Generell werden die verschiedenen MOs energetisch geordnet. Lässt man dies außer acht, so sieht die Abfolge wie folgt aus: $1s\sigma - 1s\sigma^* - 2s\sigma - 2s\sigma^* - 2p\sigma - 2p\pi - 2p\pi^* - 2p\sigma^* \dots$

Aufgestellt werden MO-Diagramme nach folgenden Regeln:

1. Bestimme die Anzahl der MOs (= Anzahl der Atomorbitale)
2. Bei heterogenen Verbindungen mit unterschiedlicher Elektronegativität werden die elektronegativeren Atome „tiefer“ gesetzt.
3. MOs werden immer von unten nach oben gefüllt und bei gleichem Energieniveau nach der HUNDSchen Regel.

Sind im MO-Diagramm ungepaarte Elektronen vorhanden, so ist das Molekül paramagnetisch. Eine ungerade Elektronenzahl zeigt an, dass es Molekül ein Radikal ist

Energieniveauunterschiede (Quelle: Universität Paderborn, Zitat)

Es ergeben sich allerdings zwei Typen von MO-Diagrammen, je nachdem ob die 2s-2p-Energiedifferenz bei den jeweiligen Elementen groß oder gering ist. Wenn der Abstand 2s-2p groß ist (O und F), kombinieren jeweils nur s und p-Orbitale untereinander. Bei geringerer Differenz (B, C, N) sind an der Bildung des $p\sigma$ -MO auch die 2s-Orbitale beteiligt. Dies führt zu einer energetischen Verschiebung in der Weise, dass $2ss$ und $2ss^*$ stabiler werden (eine geringere Energie erhalten) und $2p\sigma$ und $2p\sigma^*$ instabiler werden. Der qualitativ wesentliche Effekt ist, dass die Reihenfolge von $2p\sigma$ - und den beiden entarteten $2p\pi$ - MOs sich dabei umkehrt.

2.5 inert pair effect

Die schweren Elemente des Periodensystems weisen in der Regel eine bevorzugte Oxidationsstufe auf, die um 2 kleiner ist als die genelle Oxidationsstufe der Gruppe. Einige Beispiele:

	Al ³⁺	Al ⁺	Tl ³⁺	Tl ⁺	Si ⁴⁺	Si ²⁺	Pb ⁴⁺	Pb ²⁺
stabil	x			x	x			x
instabil		x	x			x	x	

Dieses Verhalten ist über das *inerte Elektronenpaar* der schwereren Elementen, z.B. bei Tallium Tl [Xe] 4f¹⁴ 5d¹⁰ 6s² 6p¹, zu erklären. Das inerte Elektronenpaar bewirkt, dass die Ionisierungsenergie E_{ion} höher als zu erwarten ist. Die Gitterenergie und Solvationsenergie sind nicht groß genug um die hohe Ionisierungsenergie zu kompensieren, da die entstehenden Ionen sehr groß sind. Daraus folgt, dass hohe Oxidationsstufen bei schweren Elementen nur schwer erreicht werden können.

Die Ionisierungsenergie ist aus folgenden Gründen derart hoch:

1. Die Elektronen bei schweren Elementen bewegen sich mit annähernder Lichtgeschwindigkeit.
2. Die erhöhte Masse bewirkt eine Abnahme im Orbitalradius um bis zu 20% und eine Zunahme an Bindungsenergie.
3. Diese Effekte wirken besonders bei den s-Orbitalen, da sich diese näher am Kern befinden.

(Quelle: <http://www.chemistry.civic.ca/chem222/SectionA3.pdf>)

2.6 Magnetismus

Es wird zwischen zwei wichtigen Arten von Magnetismus unterschieden: Dem Paramagnetismus und dem Diamagnetismus.

Alle Stoffe, deren Atome, Ionen, Moleküle abgeschlossene (Unter)schalen besitzen, sind **diamagnetisch**. Die Bahndrehmomente und Spinmomente der Elektronen haben sich in solchen Stoffen gegenseitig auf, wodurch kein resultierendes magnetisches Moment sichtbar ist.

Paramagnetisch sind alle Stoffe, die ungepaarte Elektronen besitzen. Sie zeigen kein spontanes magnetisches Verhalten, da durch die statistische Verteilung der magnetischen Momente, sich diese aufheben. Wird allerdings ein Feld angelegt, so kommt es zur Ausrichtung der magnetischen Momente in Feldrichtung und es entsteht ein Magnetfeld.

Eine weitere Art des Magnetismus ist der **permanente Magnetismus**. Bei Para- und Diamagnetismus kommt es in der Regel zu keiner Wechselwirkung zwischen den Teilchen. Treten zwischen den Spin der paramagnetischen Teilchen Wechselwirkungen auf, so spricht man von kooperativem Magnetismus. Unterhalb einer bestimmten Temperatur kommt es wegen der Spin-Spin Wechselwirkung zu spontanem Magnetismus.

Siehe auch [Riedel]655.

2.7 HSAB Konzept – Die Pearson Härte

Das HSAB Konzept (**h**ard and **s**oft **a**cids and **b**ases) wurde von Pearson aufgestellt und teilt die Elemente des Periodensystems in harte und weiche Säuren und Base, wie der Name schon sagt, ein. Hierbei gelten folgende Kriterien bei der Einteilung:

	Säuren	Basen
hart	hohe Ladung klein schlecht reduzierbar hohe Elektronegativität	kleine Ladung klein schlecht oxidierbar
weich	kleine Ladung groß gut reduzierbar nullwertige Metalle	große Ladung groß gut oxidierbar niedrige Elektronegativität

Diese Daten wurden aus „Das HSAB - Prinzip - Eine kurze Zusammenfassung“ von Stephan E. Wolf entnommen.

Es gilt die Regel: hart und hart sowie weich und weich reagieren zu stabilen Verbindungen. Hart und weich bilden keine stabile Verbindungen und eine weiche bzw. harte Säure bzw. Base würde mit der entsprechenden Komponente eine neue Verbindung erstellen.

Empfohlene Literatur: [SteWolf2]

2.8 Das Bändermodell

Die Bindung in Metallen kann offensichtlich nicht aus 2-Zentren-2-Elektronen Bindungen bestehen. Schon bei Lithium, das nur ein Valenzelektron besitzt, würden wir auf ein scheinbar unlösbares Problem stoßen. Auch wäre die elektrische Leitfähigkeit von Metallen nicht erklärbar, wenn die Elektronen lokalisiert wären. Eine Erklärung für die Bindungsverhältnisse in Metallen liefert das *Bändermodell*. Grundlage für das Bändermodell ist die MO Theorie. Gehen wir von Lithium als Beispiel aus.:

- ▷ Lithium besitzt nur ein Valenzorbital – das 2s Orbital – in dem sich das einzige Valenzelektron befindet.
- ▷ Die Überlappung zweier 2s Orbitale bei Li_2 führt zur Bildung von zwei MOs. Die Überlappung bei Li_3 führt zu drei MOs, die Überlappung bei Li_4 führt zu vier MOs, ... , die Überlappung bei Li_n führt zu n -MOs.
- ▷ Die entstehenden n MOs liegen energetisch dicht beieinander, da alle 2s-Orbitale die gleiche Energie besitzen. Es entsteht ein sogenanntes Band.
- ▷ Besetzt man nun die MOs, so ist das unterste MO bei Li_2 besetzt, bei Li_3 das zweite halb besetzt und bei Li_n die Hälfte aller MOs. Das *halbe* (2s) Band ist somit gefüllt.
- ▷ Die Energieunterschiede zwischen den einzelnen MOs sind so gering, dass das Band als zusammenhängendes System agiert und die Elektronen sich frei im Band bewegen können. Es liegt somit ein delokalisiertes Elektronensystem vor und somit auch eine Erklärung für die Leitfähigkeit von Metallen.

Um das Bändermodell auch auf andere Metalle auszuweiten sollten folgende Punkt noch berücksichtigt werden:

- ▷ Nun wäre zu erwarten, dass Energiezufuhr die elektrische Leitfähigkeit steigern würde. Die praktische Erfahrung zeigt allerdings, dass der Widerstand bei Erhitzen eines Metalls steigt und die Leitfähigkeit somit abnimmt. Dies liegt daran, dass die Energiezufuhr in Form von Wärme die Kerne in Schwingung versetzt und diese dadurch elektrischen Widerstand erzeugen.

- ▷ Zudem ist zu bedenken, dass nicht nur die 2s MOs, sondern auch Bänder durch das Überlappen von MOs höherer Energie erzeugt werden. Im Beispiel von Lithium bildet sich das 2p-Band, das mit dem 2s-Band überlappt, da die Energieunterschiede zwischen s und p gering sind. Die Bedeutung dieser Aussage wird besonders deutlich, wenn wir uns Beryllium betrachten. Die Elektronenkonfiguration des Be ist $[\text{He}] 2s^2$ und somit wäre nur 2s Band gefüllt. Wäre der energetische Abstand des 2s und 2p Bandes bei Beryllium groß, so wäre Beryllium ein Isolator, da die Elektronen nicht in höhere MOs gehoben werden könnten.
- ▷ Der vorherige Punkt führt zu folgenden Fällen

Situation	Konsequenz
Der Abstand (auch als Bandlücke oder engl. „gap“ bezeichnet) zwischen den Bändern ist groß und das untere Band ist voll besetzt	Es handelt sich um einen Isolator
Die Bandlücke ist groß, das untere Band ist halb besetzt.	Die Verbindung leitet (Beispiel Lithium)
Das untere Band ist voll besetzt und die Bänder überlappen.	Die Verbindung leitet (Beispiel Beryllium)
Das untere Band ist voll besetzt und die Bandlücke ist klein	Durch Energiezufuhr, zum Beispiel in Form von Wärme, können die Elektronen in das andere Band gehoben werden. Es handelt sich um einen Halbleiter

2.9 Das Atommodell

Das Atommodell hat sich über viele Jahrzehnte (gar Jahrhunderte) hin gewandelt. Die wohl beiden bekanntesten Auswüchse sind das (überholte) Borsche Atommodell und das Orbitalmodell.

2.9.1 Das Orbitalmodell

Das Orbitalmodell geht davon aus, dass sich die Elektronen in einem bestimmten, mathematisch erchenen, Bereich um den Atomkern am wahrscheinlichsten aufhalten. Diese Bereiche werden Orbitale genannt und durch Quantenzahlen beschrieben.

Quantenzahl		Annehmbare Werte
Hauptquantenzahl	n	$n \in \mathbb{N}$
Nebenquantenzahl	l	0, 1, ... (n-1)
Magnetquantenzahl	m	-l, ... 0, ... +l
Spinquantenzahl	s	$\pm 1/2$

Teil II

— Chemie der Hauptgruppen —

1 Das Element Wasserstoff H₂

Wasserstoff ist das erste Element des Periodensystems und das häufigste Element im Universum überhaupt. Etwa $\frac{2}{3}$ des Universums bestehen aus H₂ und auch etwa jedes 6. Atom der Erdkruste ist ein H-Atom¹. H gehört keiner Gruppe an und steht im Periodensystem über den Alkalimetallen, ist aber im Gegensatz zu diesen ein Nichtmetall, besitzt eine wesentlich höhere Elektronegativität (etwa 2,2) und eine höhere Ionisierungsenergie. Es ist das kleinste bekannte Atom und besitzt nur je ein Elektron und ein Proton.

Wie auch die Halogene (Gruppe 17) ist es H durch Aufnahme eines Elektrons möglich die Edelgaskonfiguration [He] zu erlangen. Dennoch ist die Elektronenaffinität e_{aff} und der nicht-metallische Charakter des Wasserstoffs im Vergleich zu den Halogenen geringer. Nur in Verbindung mit stark elektropositiven Metallen (z.B. K, Ca) bildet sich H⁻ aus.

1.1 Darstellung und Verwendung

Die Darstellungsmöglichkeiten von Wasserstoff sind vielfältig. Als grundlegende Quelle dient offensichtlich Wasser H₂O, aber durch Reaktion von Elementen der 1. und 2. Gruppe mit H₂O oder Reaktion unedler Metalle wie Zink Zn oder Eisen Fe mit Säuren führen zur Freisetzung von H₂. Technisch wird Wasserstoff vorwiegend aus Kohlenwasserstoffverbindungen und Wasser gewonnen:

- **Steam - Reforming Verfahren**

Methan CH₄ wird mit Wasserdampf bei ca 700-800°C und 40bar unter Verwendung eines Katalysators wie Nickel Ni umgesetzt. Vor der Reaktion müssen Verunreinigungen durch Schwefel entfernt werden, damit der Katalysator nicht vergiftet²wird.

- **Partielle Oxidation von schwerem Heizöl**

Heizöl C_nH_{2n+2} wird mit Sauerstoff O₂ bei etwa 1200 - 1500°C und 30 - 40bar in Kohlenmonoxid CO und Wasserstoff umgewandelt. Diese Reaktion kommt ohne Katalysator aus.

- **Kohlevergasung**

Mit Hilfe von Koks wird Wasserdampf reduziert und es entsteht das sogenannte *Wassergas* (1.1). Diese Reaktion ist stark endotherm, weshalb Sie mit der Verbrennung von Kohle C mit Sauerstoff O₂ kombiniert wird. Anschließend erfolgt in Gegenwart von Katalysatoren und bei Temperaturen unter 500°C die Umwandlung von Kohlenmonoxid CO mit Wasserdampf zu Kohlendioxid CO₂ und Wasserstoff H₂ (1.2). Bei Temperaturen T > 500°C liegt das Gleichgewicht in Gl. (1.2) auf der linken Seite und bei T < 500°C auf der rechten Seite. Im Bereich von 350° - 380°C wird ein Eisenoxid-Chromoxid Katalysator eingesetzt und im Bereich von 200° - 250°C ein Kupferoxid-Zinkoxid Katalysator. Letzterer ist wiederum anfällig für Vergiftung durch Schwefel.



¹Quelle: [Riedel] S. 376

²nachschalge



Abschließend wird das CO_2 mit Hilfe von z.B. Methanol CH_3OH aus dem Gemisch entfernt.

- **Thermische Crackung von Kohlenwasserstoffen**

Bei der Benzingewinnung spaltet man die Kohlenwasserstoffe, die in Erdöl enthalten sind. Hierbei wird unter anderem Wasserstoff H_2 frei.

- **Elektrolyse**

Technisch wird ca 30%ige KOH Lösung elektrolysiert um Wasserstoff zu gewinnen. Auch bei der Elektrolyse von Natriumchlorid NaCl fällt Wasserstoff als Nebenprodukt an.

Anwendung findet Wasserstoff in Synthesen (z.B. von Methanol CH_3OH , Blausäure HCN , Salzsäure HCl) und dort vor allem für die Ammoniakherstellung. Weiterhin wird Wasserstoff als Raketentreibstoff, Geizgas, zum Schweißen, als Reduktionsmittel zur Darstellung von Metalle wie W, Mg, Ge und für vieles mehr eingesetzt.

1.2 Eigenschaften

Wasserstoff ist ein farbloses und geruchloses Gas und ist das leichteste aller bekannten Gase. Bei Standardbedingungen ist Wasserstoff auf Grund der hohen Dissoziationsenergie der H_2 -Moleküle sehr reaktionsträge, lässt sich aber durch Zufuhr von Energie zur Reaktion bringen. Beispiele hierfür sind die Knallgas und Chlorknallgas Reaktionen. Erwähnenswert ist nur, dass in Zusammenhang mit Alkalimetallen Wasserstoff als Oxidationsmittel wird und salzartige Hydride mit H in der Oxidationsstufe -I bildet.

Im Gegensatz dazu ist atomarer Wasserstoff wesentlich reaktionsfreudiger. Er besitzt ein hohes Reduktionsvermögen, reagiert bei Standardbedingungen mit Cl_2 , Br_2 , I_2 , O_2 , S_8 , P_4 , As, Sb und Ge und reduziert bei Standardbedingungen die Oxide CuO , SnO_2 , PbO , Bi_2O_3 . Gewonnen wird atomarer Wasserstoff unter anderem bei vermindertem Druck unter Mikrowellenbestrahlung oder bei hohen Temperaturen z.B. im Lichtbogen. Atomarer Wasserstoff wirkt wie ein Radikal und hat daher ein hohes Bestreben wieder zu H_2 zu reagieren. Kann die Bindungsenergie, die dabei entsteht, allerdings nicht z.B. durch andere Teilchen oder Wände abgeführt werden, so zerfällt H_2 schnell wieder in seine atomare Form.

1.3 Isotope des Wasserstoff

Von Wasserstoff sind drei Isotope gemeinhin bekannt: Protium (leichter Wasserstoff), Deuterium (schwerer Wasserstoff), und Tritium (überschwerer Wasserstoff). Einige Daten zu den Isotopen aus [InChem]-237:

	Protium	Deuterium	Tritium
Symbol	H (^1H)	D (^2H)	T (^3H)
Isotopenmasse u	1,0078	2,0141	3,0160
Vorkommen	99,985 %	0,0156 %	< 1 in 10^{17} Atomen

Die chemischen Eigenschaften der drei Isotope sind durch ihre großen Unterschiede in der Masse erklärbar. Auch die Unterschiede in den physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkte, Siedepunkte, Verdampfungsenthalpie und Dissoziationsenergie, rühren daher. Die Unterschiede im chemischen Ver-

halten werden beim vergleichen von Protium und Deuterium deutlich. H ist wesentlich reaktionsfreudiger als D. H reagiert zum Beispiel schneller mit Cl₂, Br₂ und O₂ als D. Dieses Verhalten macht man sich bei der Isolierung von Deuteriumverbindungen zu Nutzen. Anwendung findet Deuterium unter anderem als Moderator in Kernreaktoren.

1.4 Hydride

Wasserstoff bildet im großen und ganzen drei Arten von Hydriden: kovalente, salzartige und metallische Hydride.

1.4.1 Kovalente Hydride

Kovalente Hydride sind die Hydride der Nicht- und Halbmetalle. Auch Beryllium, Aluminium und Gallium bilden überwiegend kovalente Hydride, die bei Raumtemperatur polymerisieren und daher nicht flüchtig sind. Die kovalenten Hydride sind bei Standardbedingungen meist Gase und Flüssigkeiten. Zudem existieren noch flüchtige Hydride einiger elektropositiven Hauptgruppenmetalle, wie von Zinn, Blei, Bismut und Polonium.

Die Art der kovalenten Bindung reicht von fast unpolar (z.B. CH₄) bis zu stark polar (z.B. HF). Der Wasserstoff kann tendenziell positiv H^{δ+} (z.B. in HCl) oder tendenziell negativ H^{δ-} (z.B. in SiH₄). H^{δ+} ist ein Oxidationsmittel und reagiert sauer, wohingegen H^{δ-} ist ein Reduktionsmittel und reagiert basisch.

1.4.2 Salzartige Hydride

Salzartige Hydride bilden sich mit stark elektropositiven Metallen, also mit den Alkali- und Erdalkalimetalle ohne Beryllium. Ihre Kristalle sind Ionengitter und die Alkalimetallhydride kristallisieren im NaCl, wohingegen die Erdalkalimetalle im Fluorit-Gitter kristallisieren. Mit H₂O zersetzen sich diese Hydride unter Bildung von H₂. Sie sind gute Reduktions- und Hydrierungsmittel.

1.4.3 Metallische Hydride

Diese Hydride bilden sich aus den Übergangsmetallen in meist nicht stöchiometrischem Verhältnis. Es sind überwiegend Feststoffe mit metallischen Eigenschaften, was Aussehen, Leitfähigkeit (Halb- oder Ganzleiter) und Magnetismus (paramagnetisch) betrifft. Im Kristallgitter ist Wasserstoff atomar gelöst und besetzt die Tetraeder- und Oktaederlücken. Durch den Einbau des Wasserstoffs kommen die Veränderungen in den metallischen Eigenschaften zustande. Die Metall - Metall - Abstände vergrößern sich und damit ändert sich auch die Struktur der Energiebänder und damit die elektronischen Eigenschaften.

1.5 naszierender Wasserstoff

Zum Zeitpunkt des Entstehens – in statu nascendi (im Entstehungszustand) – tritt Wasserstoff zunächst atomar oder zumindest in angeregtem Zustand auf. Daher ist dieser Wasserstoff wesentlich reaktiver als die gewöhnliche Form. Ein Beispiel hierfür ist die Fähigkeit durch Reduktion Kaliumpermanganat KMnO₄ zu entfärben. Naszierender Wasserstoff wird zum Beispiel durch Umsetzung von Zink mit Salzsäure erhalten.

1.6 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen führt zur Erhöhung von Schmelz- und Siedepunkten, zum Ansteigen der Verdampfungsenthalpie und zum Ausbilden von Ketten-, Schicht- und Raumnetzstrukturen. Es existieren zwei Arten von Wasserstoffbrückenbindungen: unsymmetrische, wie sie in Eis I zu finden sind und symmetrische. Unsymmetrische Wasserstoffbrückenbindungen können als simultaner Wechsel der Protonen angesehen werden. Das bedeutet, dass das tetraedrisch koordinierte Sauerstoffatom im Eis immer abwechselnd mit zwei verschiedenen Wasserstoffatomen kovalent gebunden ist. Symmetrische Wasserstoffbrückenbindungen lassen sich als 3-Zentren-4-Elektronen Bindungen beschreiben. Die Lebensdauer von Wasserstoffbrückenbindungen ist in flüssigen und gasförmigen Medien nur relativ kurz, da Sie ständig aufgelöst und neu geknüpft werden.

2 Die Alkalimetalle

Zu den Alkalimetallen werden die Elemente der 1. Hauptgruppe d.h. Lithium (Li), Natrium (Na), Kalium (K), Rubidium (Rb), Caesium (Cs) und Francium (Fr) gezählt, wobei Francium wegen seiner geringen Halbwertszeit (ca. 21 Minuten) nur von untergeordneter Bedeutung ist. Die Alkalimetalle Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium zeigen eine silberweiße Farbe und Caesium erscheint goldgelb. Alle Alkalimetalle sind sehr reaktiv mit Wasser und Rubidium und Caesium reagieren bereits mit Luftsauerstoff unter Flammenbildung. Ihre Oxidationsstufe ist immer +1 und Sie zählen zu den stärksten Reduktionsmitteln. Weiterhin sind die Alkalimetalle sehr weich und zeichnen sich durch ihre geringe Dichte aus.

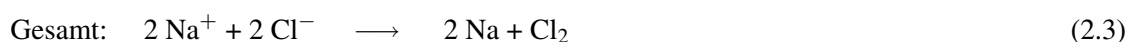
In diesem Kapitel werden zunächst die Darstellungsmöglichkeiten von Lithium bis Caesium angesprochen und kurz auf deren Anwendung eingegangen. Darauf folgen einige Trends innerhalb der 1. Hauptgruppe bevor auf das Reaktionsverhalten dieser Metalle eingegangen wird. Literaturhinweise werden in diesem, wie auch in den folgenden Kapiteln mit [Riedel] für „Anorganische Chemie“ von Erwin Riedel und [InChem] für „Inorganic Chemistry“ von Catherine E. Housecroft und Alan G. Sharpe an entsprechender Stelle angebracht. Weitere Literatur ist dem Literaturverzeichnis am Ende zu entnehmen.

2.1 Auftreten, Verwendung, Gewinnung

Lithium wird aus Spodumen (engl. spodumene) $\text{LiAlSi}_2\text{O}_6$ gewonnen. Durch Erhitzen mit Calciumoxid CaO wird Lithiumhydroxid LiOH gewonnen, welches sich wiederum leicht in Lithiumchlorid umwandeln lässt. Aus LiCl lässt sich mit einem dem Downs-Prozess (s.u.) ähnlichem, elektrolytischen Prozess z.B. der Schmelzflusselektrolyse Lithium gewinnen. Bei der Schmelzflusselektrolyse wird ein eutektisches Gemisch¹

Anwendung findet Lithium unter anderem in Akkus, Batterien verschiedenen Legierungen und unter anderem auch in bestimmten Gläsern und Keramiken.

Natrium wird mit dem DOWNS-Prozess aus geschmolzenem Natriumchlorid (triv. Kochsalz) NaCl gewonnen. Da reines Natrium einen Schmelzpunkt von 1073K besitzt, wird CaCl_2 zugegeben, um diesen auf 870K zu senken. Dieses Gemisch wird elektrolysiert, wobei eine Graphit Anode (positiv) und Eisen Kathoden (negativ) verwendet werden. Als Hauptprodukte entstehen Natrium und Chlorgas. Folgende Reaktionen finden statt:



Anwendung findet Natrium in Batterien oder als Natriumchlorid NaCl .

¹Gemisch aus verschiedenen Stoffen, wodurch der Schmelzpunkt des Gemisches stark sinkt

Kalium wird entweder durch Elektrolyse von Kaliumchlorid KCl oder durch Destillation eines Natrium/Kalium - Gemischs. Dieses Gemisch wird durch bedampfen von flüssigem Kaliumchlorid KCl mit Natriumdampf in einem Gegenstrom Fraktionsturm hergestellt.

Ein Gemisch aus Na/K findet auch Anwendung als Kühlmittel in Kernreaktoren. Weiterhin sind Na^+ und K^+ essentiell für das (menschliche) Nervensystem.

Rubidium und Caesium werden aus RbCl bzw. CsCl respektiv gewonnen.

Allgemein können auch Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium aus ihren Aziden (Stickstoffverbindungen) durch thermische Zersetzung gewonnen werden. Bei Lithium ist dies nicht möglich, da es unverzüglich nach der Zersetzung wieder zur Bildung von Lithiumnitrid Li_3N kommt. Anwendung findet die thermische Zersetzung insbesondere von NaN_3 in Autoairbags.



2.2 Eigenschaften der Alkalimetalle

Die Alkalimetalle zeigen von allen Gruppen im Periodensystem am deutlichsten, welche chemische Konsequenzen die Zunahme von Atom- und Ionenradius hat.

- Mit der Ordnungszahl steigen auch die Atomradien und die Stärke der metallischen Bindung nimmt ab. Dies gilt allgemein im Periodensystem.
- Die (erste) Ionisierungsenergie nimmt von Lithium Richtung Caesium ab. Die zweite Ionisierungsenergie ist für die Alkalimetalle so hoch, dass M^{2+} unter normalen Bedingungen nicht entsteht².
- Die Elemente der 1. Hauptgruppe besitzen in etwa die gleichen Standardpotentiale $E_{\text{M}^+/\text{M}}^\circ$

2.3 Flammenfärbung

Die Alkalimetalle zeigen charakteristische Flammenfärbungen, welche neben der Spektroskopie als qualitativer Nachweis verwendet werden können. Die Flammenfärbungen sind:

<u>Lithium</u>	<u>Natrium</u>	<u>Kalium</u>	<u>Rubidium</u>	<u>Caesium</u>
blutrot	gelb	lila	rot/violett	blau

Diese charakteristische Flammenfärbung kommt zustande, da das einzelne Valenzelektron der Alkalimetalle leicht auf ein höheres Energieniveau gehoben werden kann³

2.4 Reaktionen der Alkalimetalle

Alle Alkalimetalle reagieren mit dem Sauerstoff der Luft unter Bildung einer Oxidschicht oder Selbstentzündung. Mit H_2O kommt es unter Bildung von Alkalimetallhydroxiden MOH zur Bildung von

²M wird als Platzhalter für Metalle verwendet. In diesem Fall für ein Alkalimetall

³Beim zurückfallen auf das ursprüngliche Energieniveau wird die zuvor aufgenommene Energie in Form von Licht wieder emittiert.

Wasserstoff, der durch die freiwerdende Energie bei Kalium, Rubidium und Caesium sofort entzündet wird. Werden die Elemente der 1. Gruppe unter Einwirkung von Sauerstoff verbrannt, so bilden Sie verschiedene Arten von Oxiden. Mit Halogenen und Wasserstoff reagieren die Alkalimetalle, wenn Energie in Form von Wärme zugeführt wird und als einziges Alkalimetall ist zudem Lithium in der Lage Nitride Li_3N zu bilden. Alkalimetalle bilden zusammengefasst Oxide, Hydride, Halogenide, Hydroxide und verschiedene Salze. Diese Reaktionen werden im Folgenden genauer betrachtet.

2.5 Halogenide

Die Bildung von Alkalimetallhalogeniden MX ist aus den Elementen möglich (siehe [InChem] S.263), da deren Standardbildungsenthalpie $\Delta_f H^\circ$ stark negativ ist. Eine weitere Synthesemöglichkeit ist die Reaktion von Alkalimetallhydroxiden MOH oder Alkalimetallcarbonaten M_2CO_3 mit Hydrogenhalogeniden HX (siehe [Riedel] S. 614). Die Produkte sind farblose, kristalline Feststoffe mit hohen Schmelzpunkten. Mit Ausnahme von Caesiumchlorid CsCl , Caesiumbromid CsBr und Caesiumiodid CsI , die im CsCl -Typ kristallisieren, kristallisieren alle anderen Alkalimetallhalogene in der NaCl -Struktur.

2.6 Hydride

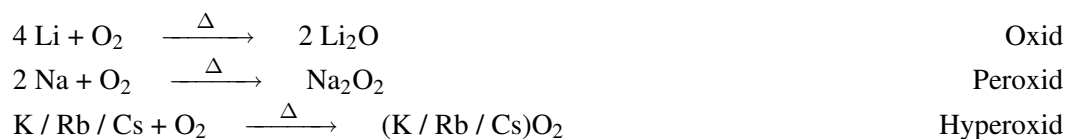
Hydride der Alkalimetalle bilden sich aus den Elementen. Sie kristallisieren in der NaCl -Struktur, wobei die Gitterplätze von Na^+ und H^- besetzt sind. Die kovalenten Bindungsanteile und die thermische Stabilität der Bindung nehmen Richtung LiH zu. RbH ist als Beispiel instabil und verbrennt bei Luftkontakt zu RbO_2 .

2.7 Sauerstoffverbindungen

In der ersten Hauptgruppe kommt es zur Bildung der verschiedensten Sauerstoffverbindungen, wie Oxiden M_2O , Peroxiden M_2O_2 , Hyperoxiden MO_2 , Ozoniden MO_3 und Suboxiden.

2.7.1 Oxide, Peroxide, Hyperoxide

Bei der Verbrennung unter Einwirkung von Luftsauerstoff kommt es zu folgenden Reaktionen:



Die Oxide kristallisieren mit Ausnahme von Cs_2O , welches im CdCl_2 -Gitter kristallisiert, in der Anti-Fluorit-Struktur und sind stark Basen. Die Basenstärke nimmt Richtung Cs_2O zu. Die Oxide sind farbige Verbindungen:



⁴f = engl. formation; de Bildung

Die Synthese varriert bei allen Oxiden, da unter Standardbedingungen nur Lithium ein normales Oxid bildet. Allgemein gelingt die Bildung normaler Oxide durch die Zersetzung der höheren Oxide (Peroxide, Hyperoxide ...).

Li_2O wird durch Verbrennung von Lithium unter Einwirkung von Luftsauerstoff oder durch thermische Zersetzung von LiOH , Li_2CO_3 und LiNO_3 gewonnen.

Na_2O kann durch Reaktion von Natriumperoxid mit Natrium gewonnen werden, wobei die hygroskopische Verbindung entsteht.



Peroxide von Natrium entstehen durch einfache Verbrennung unter Einwirkung von Luftsauerstoff. Lithiumperoxid Li_2O_2 wird durch Reduktion von LiOH in Ethanol-Lösung mit H_2O_2 erreicht. Anwendung findet Natriumperoxid als Bleichmittel, in der Unterwasser- und Feuerwehrtechnik. Lithiumperoxid wird in der Raumfahrttechnik eingesetzt.

Hyperoxide bilden Kalium, Rubidium und Caesium durch einfach Verbrennung unter Einwirkung von Luftsauerstoff. LiO_2 wurde bereits durch Isolation bei 15K mit der Matrixtechnik erreicht ([Riedel] 612). NaO_2 kann durch Oxidation von Natrium bei hohem Druck (ca. 150 bar) gewonnen werden. Die Hyperoxide sind, wie schon die Oxide, farbig:

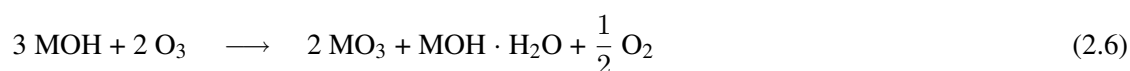


Die Hyperoxide kristallisieren in der tetragonalen CaC_2 -Struktur.

2.7.2 Ozonide und Suboxide

Weitere gängige Oxide sind die Ozonide und Suboxide der Alkalimetalle. Ozonide sind von Lithium, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium bekannt. Suboxide scheinen nur Rubidium und Caesium zu bilden.

Ozonide enthalten das paramagnetische Ozonidion O_3^- . Die Synthese erfolgt allgemein bei niedriger Temperatur durch Reduktion von MOH mit Ozon.

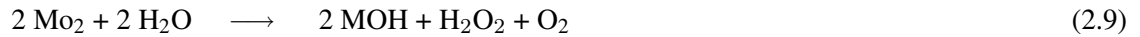


Lithiumozonid LiO_3 und Natriumozonid NaO_3 können über dieses Verfahren nicht in zufriedenstellender Menge synthetisiert werden. Aus diesem Grund wird in flüssigem Ammoniak NH_3 mit CsO_3 und einem Ionentauscher, der Li^+ bzw. Na^+ enthält, gearbeitet.

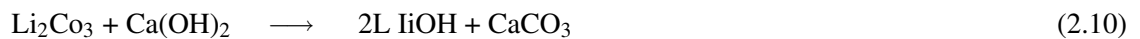
Suboxide werden durch partielle Oxidation von Rubidium und Caesium bei niedrigen Temperaturen gewonnen. Bekannt sind Rb_6O , Rb_9O_2 , Cs_7O und Cs_{11}O_3 . Die Verbindungen enthalten O^{2-} und freie Elektronen. Als Beispiel kann das Rubidiumsuboxid Rb_6O angeführt werden: $\text{Rb}_6\text{O} \equiv (\text{Rb}^+)_6(\text{O}^{2-}) \cdot 4e^-$.

2.7.3 Hydroxide

Die Synthese der Hydroxide erfolgt durch Reaktion der Oxide mit Wasser:



Großtechnisch hingegen werden die Hydroxide vielmehr durch Verfahren wie die Chloralkalielektrolyse. Eine weitere Alternative für Lithiumhydroxid LiOH und Natriumhydroxid NaOH ist die Reaktion ihrer Carbonate mit Calciumhydroxid Ca(OH)₂ (*triv.* Ätzkali):



Natriumhydroxid NaOH (*triv.* Ätznatron) ist eine weiße, hygroskopische⁵, kristalline Substanz, die industriell unter anderem zum Aufschluss von Bauxit verwendet wird. Kaliumhydroxid KOH (*triv.* Ätzkali) ist eine weiße, hygroskopische Substanz, die z.B. als Trockenmittel als Absorptionsmittel von CO₂ Anwendung findet.



2.8 Salze

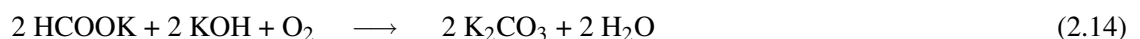
Die Alkalimetalle bilden Carbonate, Sulfate und Nitrate. Im Folgenden werden die wichtigsten Vertreter dieser Gruppen betrachtet,

Natriumcarbonat Na₂CO₃ (*triv.* Soda) ist ein weißes Pulver, das sich unter erwärmen in Wasser löst und eine alkalische Lösung erzeugt. Lässt man Soda aus wässriger Lösung auskristallisieren, so bildet sich das Decahydrat Na₂CO₃ · 10 H₂O (*triv.* Kristallsoda). Die Synthese erfolgt industriell über das SOLVAY-Verfahren (siehe ??).

Kaliumcarbonat K₂CO₃ (*triv.* Pottasche) ist eine weiße, hygroskopische Substanz. Die Synthese kann nicht über ein dem SOLVAY-Verfahren ähnliches Verfahren erfolgen, da Kaliumhydrogencarbonat KHCO₃ im Gegensatz zu Natriumhydrogencarbonat NaHCO₃ in H₂O gut löslich ist. Gebäuchlich sind zwei Synthesewege. Die eine Möglichkeit ist die Carbonisierung von Kalilauge:



Eine andere Möglichkeit ist das Formiat-Pottasche-Verfahren:



⁵wasseranziehend

Natriumsulfat Na_2SO_4 wird aus Natriumchlorid NaCl (*triv.* Kochsalz, Steinsalz) und Magnesiumsulfat MgSO_4 (*triv.* Kieserit) (2.15) oder durch Behandlung von NaCl mit Schwefelsäure H_2SO_4 (2.16) synthetisiert.



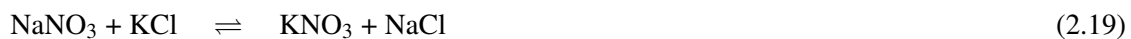
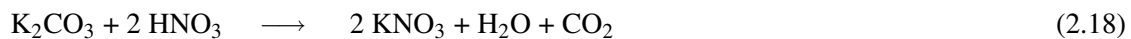
Lässt man Na_2SO_4 Lösungen abkühlen, so kristallisiert bei Temperaturen $< 32^\circ\text{C}$ das Decahydrat $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (*triv.* Glaubersalz) und bei Temperaturen $> 32^\circ\text{C}$ wasserfreies Na_2SO_4 aus.

Natriumnitrat NaNO_3 (*triv.* Chilesalpeter) ist abbaubar, da größere Vorkommen in Chile existieren. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von Natriumcarbonat mit Salpetersäure HNO_3 .



Anwendung findet Natriumnitrat als Düngemittel und als Quelle für Kaliumnitrat KNO_3 .

Kaliumnitrat KNO_3 (*triv.* Salpeter) wird als Düngemittel und Bestandteil für Schwarzpulver verwendet. Es stehen zwei gebräuchliche Synthesewege zur Verfügung. Entweder durch Behandlung von Kaliumcarbonat K_2CO_3 mit HNO_3 (2.18) oder durch Umsetzung von Natriumnitrat NaNO_3 mit Kaliumchlorid KCl (??).



2.9 Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak

Alkalimetalle und Erdalkalimetalle lösen sich in flüssigem Ammoniak $\text{NH}_3(l)$ unter Bildung von solvatisierten Elektronen.



Die Lösungen sind blau gefärbt, leiten elektrischen Strom und zeigen paramagnetisches Verhalten. Die solvatisierten Elektronen stoßen einander ab, was zur Bildung von größeren Zwischenräumen führt, in welchen weitere Elektronen eingefangen werden. Da Elektronen starke Reduktionsmittel sind, besitzen diese Lösungen ebenfalls dieses Merkmal. Bei erwärmen oder Zugabe eines Katalysators kommt es zur Zersetzung in NH_2^- und H_2 .

3 Die Erdalkalimetalle

Die zweite Hauptgruppe des Periodensystem bilden die Erdalkalimetalle. Dies sind Beryllium (Be), Magnesium (Mg), Calcium (Ca), Strontium (Sr), Barium (Ba) und Radium (Ra). Sie haben die Valenzelektronenkonfiguration s^2 und sind elektropositive, reaktionsfähige Metalle. Diese Qualitäten nehmen mit steigender Ordnungszahl zu. Ihre Oxidationszahl ist immer +2 und Sie sind allesamt starke Reduktionsmittel. Die Oxidationsstufe +2 ist trotz der hohen 2. Ionisierungsenergie stabil, da Sie durch Gitterenergie und Hydratationsenthalpie stabilisiert. Die Erdalkalimetalle sind farbige. Beryllium und Magnesium sind grünlich und Calcium, Strontium, Barium und Radium silber. Auch zeigen die Elemente Calcium bis Radium charakteristische Flammenfärbungen:

<u>Calcium</u>	<u>Strontium</u>	<u>Barium</u>	<u>Radium</u>
ziegelrot	kaminrot	grün	kaminrot

3.1 Physikalische Eigenschaften

Alle Erdalkalimetalle zählen zu den Leichtmetallen. Beryllium hebt sich von den anderen Erdalkalimetalle ab. Es ist grau, hart, spröde und hat einen höheren Schmelz- und Siedepunkt. Magnesium hingegen ist silberglänzend, läuft matt weiß an, hat etwa mittlere Härte und ist duktil (verformbar). Calcium, Strontium und Barium sind sich sehr ähnlich. Sie sind silberweiß, laufen schnell an und sind weich wie Blei. Sie sind elektropositiv und haben ähnliche Standardpotentiale wie die Alkalimetalle. Zudem reagieren Sie mit H_2O unter Bildung von H_2 zu Hydroxiden MOH. Ein weiterer Trend in der Gruppe ist das Abfallen der 1. und 2. Ionisierungsenergie in der Gruppe. Eine Ausnahme bildet Radium, welches wegen seines *6d inert pair effect* einen Anstieg in der Ionisierungsenergie aufweist. Die 3. Ionisierungsenergie ist sehr groß, weshalb die Bildung von M^{3+} stark erschwert ist. Im Vergleich zu den Alkalimetallen (1. Hauptgruppe) besitzen die Erdalkalimetalle höhere Schmelz- und Siedepunkte und eine höhere Sublimationsenthalpie.

3.2 Auftreten, Gewinnung und Verwendung

Bedingt durch ihre hohe Reaktivität treten Erdalkalimetalle in der Natur nur in Verbindungen auf. Von besonderer Bedeutung sind Magnesium und Calcium sowie deren Verbindungen. Im folgenden werden *einige* der gebräuchlichsten Verbindungen der Erdalkalimetalle aufgeführt. Weitere Verbindungen können [Riedel] S.592 entnommen werden.

Beryllium tritt in der Natur als Beryll $Be_3Al_2[Si_6O_{18}]$, Smaragd und Aquamarine auf. Es ist eines der leichtesten Metalle, nicht magnetisch, besitzt eine hohe thermische Leitfähigkeit sowie einen hohen Schmelzpunkt (1560K), ist beständig gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff, hat eine geringe Elektronendichte und damit auch eine schlechte Absorption von elektromagnetischer Strahlung. Gewonnen wird reines Beryllium in der Regel auf zwei Methoden. Zum einen durch Elektrolyse von geschmolzenem Be mit basischem Berylliumfluorid $2BeO \cdot 5BeF$ oder technisch einer Mischung aus

BeCl₂ und NaCl bei tieferen Temperaturen. Die zweite Möglichkeit ist die Reduktion von Berylliumfluorid BeF₂ mit Mg im Graphittiegel bei etwa 1300°C.

Anwendung findet Beryllium auf Grund seiner oben genannten Eigenschaften vor allem in der Raumfahrt, in der nuklearen Industrie und als Austrittsfenster für Röntgenstrahlung.

Magnesium bildet eine Vielzahl von Mineralien, wie Dolomit CaMg(CO₃)₂, Magnesit MgCO₃, Talk Mg₃[Si₄O₁₀](OH)₂, Serpentin Mg₃[Si₂O₅](OH)₄, Kieserit MgSO₄ · H₂O, Spinell MgAl₂O₄ und Bittersalz MgSO₄ · H₂O. Es ist luftbeständig, da es zur Bildung einer Oxidschicht kommt. Weiterhin zeichnet sich Magnesium durch seine geringe Dichte aus und als starkes Reduktionsmittel.

Gewonnen wird reines Magnesium entweder durch Schmelzflusselektrolyse von MgCl₂ (3.1) oder technisch durch Reduktion von calciniertem Dolomit mit Silicium im Vakuum bei 200°C (3.2).

Zunächst muss MgCl₂ synthetisiert werden. Dies geschieht entweder durch Behandlung von Mg(OH)₂ mit HCl (3.3) oder durch Behandlung von Magnesiumoxid MgO mit Cl₂ und Koks C (3.4)



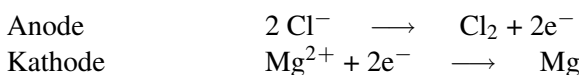
Aus Gleichung (3.4) ist ersichtlich, dass noch MgO nötig ist. Dieses wird durch thermische Zersetzung von Magnesiumcarbonat MgCO₃ erhalten (3.5).



Die Gesamtgleichung lautet somit:



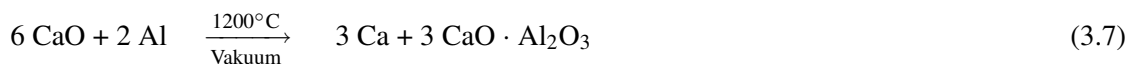
An den Elektroden finden folgende Reaktionen statt:



Anwendung findet Magnesium vor allem in Legierungen für Luft- und Raumfahrt und in Elektronmetallen, welche beständig gegen alkalische Substanzen und Flußsäure HF sind.

Calcium tritt als Calciumcarbonat CaCO₃ (Kalkstein, Marmor, Kreide) im Feldspat Anorthit Ca[Al₂Si₂O₈], Dolomit CaMg(CO₃)₂, Gips CaSO₄ · 2 H₂O, Anhydrit CaSO₄ und Flußspat CaF₂ auf.

Gewonnen wird Calcium durch Elektrolyse von geschmolzenem Calciumchlorid CaCl₂ (Schmelzpunkt 772°C) gemischt mit Calciumfluorid CaF₂ oder Kaliumchlorid KCl bei 700°C. Technisch wird es aluminothermisch gewonnen:



Anwendung findet Calcium als Kalk (Mörtel), Reduktionsmittel zur Darstellung von Titan, Zirkonium, Chrom und Uran, als Calciumcarbonat CaCO₃ in Stahl, Glass und Zement, sowie im SOLVAY-Verfahren und als Calciumfluorid CaF₂ als Quelle für Flußsäure HF und Fluor F₂.

Strontium tritt in der Natur als Strontianit SrCO_3 und Cölestin SrSO_4 auf. Es wird analog zu Calcium durch Elektrolyse von SrCl_2 gewonnen und findet Anwendung zur Isolation von Röntgenstrahlung und als Strontiumoxid SrO zur Verbesserung der Bildqualität in Fernsehgeräten.

Barium ist als Witherit BaCO_3 und Schwerspat BaSO_4 zu finden. Gewonnen wird es durch thermische Zersetzung von Bariumcarbonat BaCO_3 (3.8), welches wiederum durch Umwandlung von Bariumsulfat BaSO_4 (3.9, 3.10) erhalten werden kann.



3.3 Allgemeines Reaktionsverhalten

Alle Alkalimetalle reagieren mit Sauerstoff O_2 , Stickstoff N_2 , Schwefel S und Halogenen X ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$).

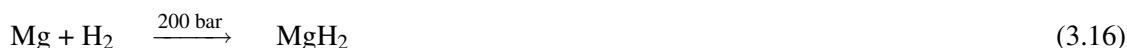


Beryllium und Magnesium passivieren¹ an der Luft und reagieren demnach nicht mit O_2 und H_2O . Sie sind löslich in nicht-oxidierenden Säuren. Ca / Sr / Ba sind in ihrem chemischen Verhalten Natrium sehr ähnlich, wobei Sie weniger reaktiv sind. Sie reagieren mit H_2O unter Bildung von H_2 und bilden in flüssigem NH_3 , wie auch Natrium, eine blaue Lösung mit solvatisierten Elektronen. Besonders deutlich werden die Unterschiede in der 2. Gruppe bei der Bildung von Hydriden und Carbiden.

3.4 Hydride und Carbide

Die Erdalkalimetalle sind alle in der Lage Hydride und Carbide auszubilden. Hierbei zeigen Calcium bis Strontium ein ähnliches Reaktionsverhalten bei der Bildung von Hydriden und Magnesium bis Strontium bei der Bildung von Carbiden.

Hydride von Calcium, Strontium und Barium können durch einfache Umsetzung der Elemente erreicht werden (3.15). Zur Synthese von Magnesiumhydrid MgH_2 ist hoher Druck notwendig (3.16) und Berylliumhydrid wird durch Umsetzung von Berylliumalkylen (z.B. $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$) mit Lithium-Aluminium-Hydrid LiAlH_4 in Ether erreicht (3.17).



¹Zur Erinnerung: Passivieren bedeutet, dass sich eine Oxidschicht ausbildet, die ein weiteres Reagieren des Metalls mit der Luft verhindert

Carbide von Beryllium werden bei hohen Temperaturen erreicht. Es entsteht Be_2C . Es reagiert mit H_2O unter Bildung von Berylliumhydroxid $\text{Be}(\text{OH})_2$ und Methan CH_4 . Die anderen Erdalkalimetalle entstehen durch einfache Reaktion der Elemente und enthalten $[\text{C} \equiv \text{C}]^{2-}$. Ihre Reaktion mit H_2O liefert ebenfalls die entsprechenden Hydroxide $\text{M}(\text{OH})_2$ und Ethin C_2H_2 .

3.5 Halogene

Wie schon in Abschnitt 3.3 beschrieben bilden alle Erdalkalimetalle Halogenide aus. Besonders hervorzuheben ist hierbei Beryllium.

Von den Halogenide des Beryllium betrachten wir vor allem das Berylliumchlorid BeCl_2 . Es wird durch Reaktion der Elemente, mit Hilfe von HCl oder bei hohen Temperaturen aus Berylliumoxid BeO mit Tetrachlorkohlenstoff CCl_4 hergestellt. Unterhalb von 1020K bildet es eine farblose, kristalline Verbindung, die endlose Ketten aus planaren Dimeren enthält, die tetraedrisch koordiniert sind. Überhalb von 1020K bildet sich das lineare Monomer aus. BeCl_2 zeigt deutlich, wie der Elektronenmangel auf diesem Wege ausgeglichen wird. BeCl_2 ist auf Grund seiner Elektronenlücke auch ein FRIEDEL-CRAFT-Katalysator. Beryllium bildet Fluoride aus BeF_2 , die als LEWIS-Säuren fungieren können.

Von den Halogeniden der übrigen Elemente bilden alle Fluoride aus, deren Löslichkeit mit steigendem Ionenradius der Metallkationen zunimmt. Diese Fluoride sind, im Gegensatz zu BeF_2 , keine LEWIS-Säuren. Mit Ausnahme von MgX können die Halogenide durch Dehydratation der Hydrate gewonnen werden. Magnesium kristallisiert aus wässriger Lösung als Hydrat aus und wird daher durch direkte Kombination der Elemente synthetisiert.

3.6 Oxide und Hydroxide

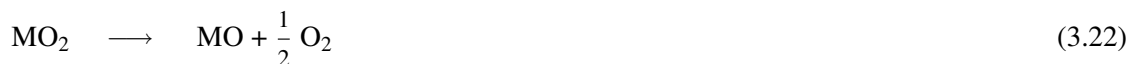
Die Oxide des Beryllium werden durch Kombination der Elemente erhalten (3.18). Die von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium durch Zersetzen deren Carbonate bei hohen Temperaturen (3.19).



Die Oxide von Calcium, Strontium und Barium reagieren in einer schnellen, exothermen Reaktion mit H_2O unter Bildung ihrer Hydroxide (3.20). Die Hydroxide des Calciums $\text{Ca}(\text{OH})_2$ wiederum reagieren mit CO_2 wieder zu Carbonaten (3.21). Magnesiumoxid MgO hingegen wird von H_2O nur langsam zu Magnesiumhydroxid $\text{Mg}(\text{OH})_2$.



Peroxide MO_2 sind bekannt von Magnesium, Calcium, Strontium und Barium. Die Stabilität der Peroxide nimmt mit steigender Ionengröße M^{2+} zu und Sie sind starke Oxidationsmittel. Magnesiumperoxid MgO_2 als Beispiel wird in Zahnpasta verwendet. Da die Peroxide insgesamt betrachtet nicht sehr stabil sind, zerfallen Sie leicht in das normale Oxid und O_2 (3.22).



Hydroxide von Beryllium $\text{Be}(\text{OH})_2$ reagieren amphother, wohingegen die Hydroxide der anderen Erdalkalimetalle basisch reagieren. Hierbei ist $\text{Mg}(\text{OH})_2$ eine schwache und $\text{M}(\text{OH})_2$ mit $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ eine starke Base. Die Löslichkeit und die thermische Stabilität nimmt mit der Ordnungszahl zu.

3.7 Salze

Beryllium bildet keine nennenswerten Salze, wobei bei Reaktion mit Oxosäuren Salze entstehen. Von Magnesium sind Magnesiumcarbonat MgCO_3 und Magnesiumsulfat MgSO_4 gänig. Von großer Bedeutung für die Bauindustrie sind die Carbonate und Sulfate des Calcium. Auch Bariumsalze finden in gewissem Maße Anwendung.

Calciumsalze als Baustoffe sind unter den Trivialnamen Gips, Estrich, Mörtel und Zement bekannt. Bei *Gips* handelt es sich um $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Wird dieser auf etwa 120°C erhitzt, so bildet sich *gebrannter Gips* $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, welcher wiederum bei etwa $130 - 180^\circ\text{C}$ zu *Stuckgips* wird. Dieser bindet in etwa 10 - 20 Minuten ab und kann noch weiter zu *Estrich* verarbeitet werden, indem er auf $800-900^\circ\text{C}$ erhitzt wird. Estrich benötigt einige Tage zum abbinden. Wird Calciumoxid (*triv.* Ätzkalk, gebrannter Kalk) mit H_2O behandelt, so entsteht Calciumhydroxid $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Diesen Vorgang bezeichnet man als Kalk löschen. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ reagiert mit dem CO_2 der Luft zu Calciumcarbonat CaCO_3 und H_2O und wird fest. Es handelt sich hierbei um *Mörtel*. Calciumoxid CaO wiederum wird aus dem Carbonat CaCO_3 durch Erhitzen bei $1000 - 1200^\circ\text{C}$ gewonnen. Man spricht von *gebranntem Kalk*. *Zement* wiederum wird aus Kalkstein und Ton erhalten, die bei etwa 1450°C erhitzt werden. Es entstehen Silicate, Aluminate, Ferrite des Calcium und beim abbinden komplexe Hydrate. Eine letzte Verbindung des Calciums – das Calciumcyanid CaCN_2 – wird als Düngemittel verwendet, da es mit H_2O CaCO_3 und NH_3 bildet. CaCN_2 entsteht durch Erhitzen von Calciumcarbid CaC_2 mit N_2 bei ca. 1100°C .

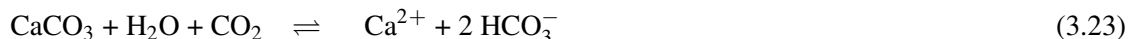
Salze des Bariums, die von Bedeutung sind, sind Bariumsulfat BaSO_4 , Bariumnitrat $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ und Bariumcarbonat BaCO_3 . BaSO_4 ist wichtig für die Synthese anderer Bariumverbindungen. Es wurde früher als Malerfarbe „Permanentweiß“ verwendet, ist heute allerdings durch Titanoxid TiO_2 enthaltende Farben abgelöst worden. Anwendung findet es auch als Kontrastmittel bei Röntgenuntersuchungen. $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wird in der Pyrotechnik unter dem Namen „Grünfeuer“ verwendet und BaCO_3 schließlich ist ein Rattengift.

3.8 Wasserhärte und Ionentauscher

3.8.1 temporäre und permanente Härte und ihre Entstehung

In Bezug auf Wasserhärte werden zwei Arten unterschieden: Die temporäre (Carbonat)härte und die permanente (Sulfat)härte. Die Carbonathärte entsteht, wenn sich Calciumcarbonat (*triv.* Kalk) unter

Einwirkung von CO_2 in H_2O löst. Es entsteht Calciumhydrogencarbonat $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, das für die Wasserhärte verantwortlich ist. CaCO_3 löst sich nur schwer in H_2O , wenn kein CO_2 anwesend ist. Daher kann durch Erhitzen das CO_2 vertrieben und die temporäre Wasserhärte beseitigt werden.



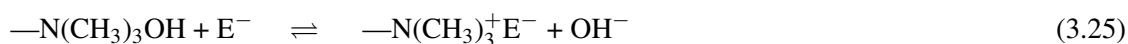
Die permanente Sulfathärte lässt sich auf diesem Wege nicht beseitigen.

3.8.2 Härtegrad

Härte wird in mmol/l Erdalkalimetallionen angegeben. Eine Alternative ist die Angabe im *Deutschen Härtegrad* °d- 1°d entspricht 10mg CaO/l. Sehr hartes Wasser besitzt einen Härtegrad über 21 und sehr weiches Wasser einen Härtegrad unter 7.

3.8.3 Ionenaustauscher

Um die Wasserhärte zu beseitigen werden Ionenaustauscher eingesetzt², die aus Kunstharzen mit dreidimensionalem Gerüst bestehen. Kationenaustauscher enthalten saure Gruppen, wie $-\text{SO}_3\text{H}$ und ersetzen die Kationen durch H^+ (3.25). Anionenaustauscher enthalten basische Gruppen, wie $-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{OH}$ und ersetzen Anionen durch OH^- (3.25).



Wird H_2O sowohl durch einen Kationenaustauscher als auch durch einen Anionenaustauscher geschickt, so wird entionisiertes H_2O erhalten.

Die Ionenaustauscher sind in der Regel regenerierbar.

3.9 Schrägbeziehungen

Betrachtet man die Eigenschaften der Elemente der Gruppe 1, 2 und 13, so fällt auf, dass sich Lithium und Magnesium sowie Beryllium und Aluminium in Atomradius, Ionenradius, Elektronegativität, ... ähneln. Diese Ähnlichkeiten zwischen den beiden Elementen eines Paares sind größer als die mit den anderen Gruppenmitgliedern. Zur Verdeutlichung einen Auszug aus [InChem]289

	Li	Na	K	Be	Mg	Ca	B	Al	Ga
r_{Element}	157	191	235	112	160	197	—	143	153
r_{Ion}	76	102	138	27	72	100	—	54	62
EN (Pauling)	1,0	0,9	0,8	1,6	1,3	1,0	2,0	1,6	1,8

Dieses Phänomen ist unter dem Begriff *Schrägbeziehung* bekannt, da sich sowohl Li/Mg als auch Be/Al im Periodensystem schräg gegenüber stehen. Nicht nur die physikalischen Eigenschaften dieser Elemente sind ähnlich, sondern auch ihr chemisches Reaktionsverhalten. Erklären lassen sich die Gemeinsamkeiten über die Ladungsdichte ρ_L erklären.:

$$\rho = \frac{\text{Ionenladung}}{\text{Oberfläche des Ions} = 4\pi r^2} \quad (3.26)$$

Die zunehmende Ionenladung ($\text{Li}^+ / \text{Mg}^{2+}$) wird durch den zunehmenden Ionenradius kompensiert. Die Ladungsdichte ρ_L bleibt ungefähr gleich.

²Es finden als Polyphosphate und Zeolithe (Silicate) Anwendung

3.9.1 Beispiel: Lithium / Magnesium

- ▷ Sowohl Lithium als auch Magnesium bilden Nitride und normale Oxide (Li_2O , MgO) bei Verbrennung an der Luft.
- ▷ Die übrigen Alkalimetalle bilden keine Nitride und bei Verbrennung Peroxide, Hyperoxide, etc. Die Carbonate des Paares zerfallen leicht in die Oxide und in CO_2 , wohingegen die Stabilität der Carbonate der schwereren Homologen mit steigender Ordnungszahl zunimmt.
- ▷ Die Nitrate der beiden Verbindungen zerfallen beim Erhitzen in Distickstoffoxid N_2O_4 , wohingegen andere Alkalimetallnitrate zu Alkalimetallnitraten MNO_2 und O_2 reagieren.
- ▷ Li^+ und Mg^{2+} werden in wässrigem Medium stärker hydratisiert als die anderen Elemente der ersten beiden Hauptgruppen.
- ▷ Die Hydroxide, Fluoride, Carbonate und Phosphate von Lithium und Magnesium sind schlechter löslich als die anderen Alkali- und Erdalkalimetalle.
- ▷ Lithiumperchlorat LiClO_4 ist besser löslich als die anderen Alkalimetallperchlorate. Erdalkalimetallperchlorate sind generell gut löslich.

3.9.2 Beispiel: Beryllium / Aluminium

- ▷ Beryllium und Aluminium reagieren in saurem und alkalischem Milieu unter Freisetzung von H_2 und in H_2O kommt es zur Passivierung. Magnesiumoxid MgO reagiert nur mit Säuren unter H_2 Entwicklung.
- ▷ Die Hydroxide der beiden Elemente ($\text{Be}(\text{OH})_2$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) sind amphoter, wohingegen die Hydroxide der 2. Gruppe basisch reagieren.
- ▷ Die Hydroxide bilden, im Gegensatz zu z.B. Magnesium, keine stabilen Carbonate.
- ▷ Beryllium- und Aluminiumchlorid BeCl_2 und AlCl_3 sind LEWIS-Säuren und FRIEDEL-CRAFT-Katalysatoren. Auch sublimieren Sie leicht und bilden in feuchter Luft HCl .
- ▷ Die Oxide sind kristallin, hart und haben einen hohen Schmelzpunkt.

4 Gruppe 13: Borgruppe

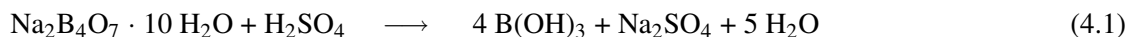
Die 13. Gruppe¹ des Periodensystems zeigt als erste Gruppe den Übergang von Nichtmetall über Halbmetall zu Metall. Die Elemente sind Bor (B) (Nichtmetall), Aluminium (Al) (Halbmetall), Gallium (Ga) (Metall), Indium (In) (Metall) und Thallium (Tl) (Metall). Sie haben alle die bevorzugte Oxidationsstufe +3 und bilden, mit Ausnahme von Bor², M³⁺ Ionen. Die Oxidationsstufe +1 ist möglich und ihre Beständigkeit nimmt mit steigender Ordnungszahl zu. Alle Elemente sind in nicht-oxidierenden Säuren löslich. Der unedle Charakter der Elemente ist bei Aluminium am höchsten und fällt mit steigender Ordnungszahl wieder. Der Salzcharakter steigt mit steigender Ordnungszahl und der saure Charakter der Hydroxide nimmt ab.

4.1 Auftreten, Gewinnung, Verwendung

Wegen ihrer Reaktionsfähigkeit treten die Elemente der Borgruppe in der Natur nur in Verbindungen auf.

Bor findet man in der Natur unter anderem als Kernit $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$, Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ und Borsäure H_3BO_3 ($\equiv \text{B}(\text{OH})_3$) (in heißen Quellen).

Extrahiert wird es aus Borax, welches zu Borsäure (4.1) und schließlich zu Boroxid (4.2) umgewandelt wird. In geringer Reinheit kann auch (amorphes) Boroxid durch Reduktion mit Magnesium erreicht werden (4.3). Hochreines Bor wird durch Behandlung von Borchlorid BCl_3 mit H_2 erzeugt (4.4). Die technische Herstellung erfolgt über Schmelzflusselektrolyse von BF_4 , KCl und B_2O_3 bei ca. 800°C .



Anwendung findet Bor vor allem in der Glasindustrie.

Aluminium ist das häufigste Element in der Erdkruste und insgesamt betrachtet das dritthäufigste Element. Es tritt unter anderem in Feltspaten, Glimmern, Al_2O_3 (Tonerde, Korund, Schmirgel; als Edelsteine Rubin und Saphir), Cyrolith $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ und Bauxit (siehe ??) auf.

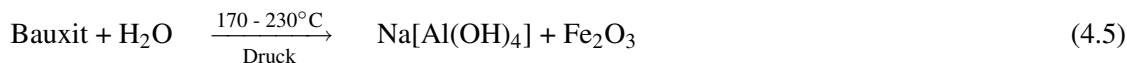
Gewonnen wird Aluminium vorwiegend aus Bauxit mit dem BAYER-Verfahren. Bauxit setzt sich aus Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminiumhydroxidoxid $\text{AlO}(\text{OH})_3$ und einigen Verunreinigungen (v.a. durch Fe_2O_3 und SiO_2) zusammen. Ziel des BAYER-Verfahrens ist es zunächst die Verunreinigungen zu entfernen, um im Anschluss eine Schmelzflusselektrolyse durchführen zu können.

¹Nach IUPAC erhält die 3. Hauptgruppe die Nummer 13

²Bor bildet auch keine B^{3+} enthaltenden Salze, da die Koordinationszahl des Bor zu klein ist. Eigentlich wäre auf Grund der großen Elektronegativitätsdifferenz ΔEN eine gute Bindung zu den Nicht-Metallen zu erwarten gewesen.

1. gemahlener Bauxit wird mit heißer Natronlauge NaOH (ca. 250°C) unter hohem Druck aufgeschlossen und Eisen(III)oxid Fe₂O₃ als rotbrauner Schlamm abgetrennt (4.5).
2. Die abgekühlte Aluminatlösung wird mit H₂O verdünnt und es werden Al(OH)₃-Kristalle zugegeben. Dadurch wird das Natriumtetraaluminat Na[Al(OH)₄] entwässert und zu Aluminiumhydroxid Al(OH)₃ überführt. Ist SiO₂ als Verunreinigung im Bauxit enthalten gewesen, so bildet sich als (unerwünschtes) Nebenprodukt Na₂Al₂SiO₆ · 2 H₂O. Dieses und die entstehende Natronlauge NaOH werden abgetrennt (4.6).
3. Durch Erhitzen auf ca 1200°C wird das Al(OH)₃ in Aluminiumoxid Al₂O₃ und H₂O überführt (4.7) und kann nun einer Schmelzflusselektrolyse unterworfen werden.

Die Verunreinigungen, besonders das Fe₂O₃, müssen abgetrennt werden, da Sie sich ansonsten bei der Schmelzflusselektrolyse an den Elektroden abscheiden würden. SiO₂ ist eine unerwünschte Verunreinigung, da durch die Entstehung von Na₂Al₂SiO₆ · 2 H₂O die Ausbeute an Al₂O₃ und damit an Aluminium verringert wird.



Anwendung findet Aluminium, um nur einige wenige Beispiele zu nennen, in Transportfahrzeugen (Autos, Flugzeuge), Containern, Verpackungen und als Konstruktionsmaterial. Weitere Beispiele sind in [InChem]295f. zu finden.

Gallium, Indium und Tallium sind als Begleiter in der Zinkblende ZnS zu finden. Tallium kommt zu dem als Begleiter von Eisen in Pyrit vor. Sie entstehen als Nebenprodukt in der Zinkherstellung und Tallium zudem beim Schmelzen von Kupfer- und Bleierzen. Die Phosphide, Arsenide und Antimonide finden in der Halbleiterindustrie Anwendung und Talliumsulfat TlSO₄ wurde früher als Rattengift eingesetzt. Bedingt durch die hohe Giftigkeit wird heutzutage davon abgesehen.

4.2 Über die Elemente

Besonders „faszinierend“ ist die Chemie des Bors, die sich auffällig von der übrigen Elemente unterscheidet. Auch die industrielle Bedeutung des Aluminiums rechtfertigt eine genauere Betrachtung der Eigenschaften dieses Elements. Aus diesen Gründen widmet sich der folgende Abschnitt den allgemeinen Eigenschaften der Elemente. Auch Gallium, Indium und Tallium werden in diesem Zusammenhang gemeinsam kurz vorgestellt.

4.2.1 B, [He] 2s² 2p¹: Das Bor

Bor wird, wie schon in 4.1 erwähnt, in zwei Formen gewonnen. Das (unreine) amorphe Bor ist ein braunes Pulver, wohingegen reines Bor silber-graue, glänzende Kristalle ausbildet. Es hat einen hohen Schmelzpunkt und nur eine sehr geringe elektrische Leitfähigkeit. Bor im allgemeinen kommt nicht als B²⁺-ion vor, geht nur kovalente Bindungen ein, die sp²-hybridisierte Bor-Atome enthalten.

Von den Modifikationen des Bor sind vor allem das α -rhomboedrische und das β -rhomboedrische Bor eine genauere Betrachtung in diesem Zusammenhang wert. Das α -rhomboedrische Bor enthält B_{12} Ikosaeder³ in einer kubischen Dichtestpackung. Von jedem dieser Ikosaeder bilden 6 Boratome mit den benachbarten Ikosaedern in der Ebene Dreizentren - 2 Elektronen - Bindungen (3z-2e-Bindungen) und weitere sechs Zweizentren - 2 Elektronen - Bindungen (2z-2e-Bindungen) mit den Okosaedern der Ebene darüber und darunter aus. Es entsteht ein endloses Netz. Die Boratome, die in der Ebene durch 3z-2e-Bindungen binden, haben die Koordinationszahl (KZ) 7 und die Boratome, die die Ebenen durch 2z-2e-Bindungen verknüpfen KZ 6.

Das β -rhomboedrische Bor enthält B_{84} Einheiten, die durch B_{10} Einheiten Verbunden werden. In [InChem]300 ist anschaulich illustriert, wie die B_{84} aufgebaut ist.

Beide Modifikationen bilden sehr starre Gitter, wodurch die hohe Härte und der hohe Schmelzpunkt des kristallinen Bor zustande kommen. Weitere Modifikationen sind das α -tetragonale und β -tetragonale Bor.

Die Chemie des Bor zeigt eine große Vielfalt. Dies wird bereits durch die sehr flexible Anordnung seiner Atome deutlich. Diese Flexibilität wird in den vielen Modifikationen deutlich. Koordinationszahlen von 4 bis 9 sind möglich, wobei die hohen Koordinationszahlen wegen des Elektronenmangels des Bor (s.u.) nur durch 3z-2e-Bindungen realisierbar sind. Die Bormodifikationen selbst sind sehr hart und halbleitend. Sie sind reaktionsträge und es werden aus diesem Grund hohe Temperaturen benötigt, um sie zur Reaktion zu bringen. Bor reagiert mit Sauerstoff, Stickstoff, Chlor, Brom und Schwefel und wirkt als Reduktionsmittel. Es reagiert mit den meisten Nichtmetallen, mit Ausnahme von z.B. H_2 , Metallen und NH_3 . Die Bildung von Boriden und Bornitriden ist von besonderer Bedeutung und werden in Abschnitt ?? genauer behandelt.

Im Großen und Ganzen ist die Chemie des Bors durch seinen Elektronenmangel getrieben. Es sind 4 Valenzorbitale s, p_x , p_y und p_z vorhanden, die aber nur mit 3 Elektronen besetzt sind. Der Ausgleich dieses Defizits erfolgt vor allem auf drei Wegen:

1. durch Dreizentrenbindungen.
2. durch die Addition einer LEWIS-Base.
3. durch Ausbildung von Doppelbindungen.

4.2.2 Al, [Ne] $3s^2 3p^1$: Aluminium

Im Gegensatz zum ersten Vertreter der Gruppe - Bor - sind die folgenden Elemente wesentlich reaktiver. Dies wird bereits bei Betrachtung von Aluminium deutlich. Es ist ein hartes, silberweißes Leichtmetall⁴. Bereits an der Luft bildet sich eine dünne Oxidschicht (Stichwort: Passivierung), welche technisch mit dem ELOXAL-Verfahren (Elektrolytische Oxidation) verstärkt wird, um säurebeständiges Aluminium zu erhalten.

Reaktionen gehen Aluminium mit Halogenen bei Standardbedingungen und mit Stickstoff bei Energiezufuhr ein. In verdünnten Säuren wie Natronlauge NaOH oder Kalilauge KOH löst es sich unter Wasserstoffentwicklung, wohingegen es durch oxidierende Säuren wie Salpetersäure HNO_3 nur passiviert wird.

³Ikosaeder sind Zwanzigflächner, die auch als Würfel Anwendung finden. Diese Körper haben 12 Ecken, die in diesem Fall mit 12 Boratomen besetzt sind.

⁴Zu den Leichtmetallen zählen alle Metalle mit einer Dichte von $\rho \leq 5 \frac{g}{cm^3}$.

Chemische Anwendung findet Aluminium, neben den bereits oben genannten allgemeinen Anwendungsmöglichkeiten auch im Thermitprozess und in ALUMINOTECHNISCHEN-Verfahren, welches zur Darstellung von Metalloxiden Me_2O_3 ist, die eine kleinere Bindungsenthalpie als Al haben.

4.2.3 Gallium Ga [Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$, Indium In [Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$ und Tallium Tl [TI] $4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^1$

Gallium ist ein weiches, dehnbare, glänzend-weißes Metall, das unter anderem durch seinen breiten Flüssigkeitsbereich⁵ bekannt ist. Wie schon Aluminium passiviert es an der Luft, löst sich nicht in oxidierenden Säuren und setzt mit Laugen Wasserstoff frei .

Indium erscheint als silberglänzendes und silberweißes, weiches Metall, welches ohne große Mühe mit einem normalen Messer schneidbar ist. Das Metall ist beständig gegenüber der Luft, kochendem Wasser und Laugen, aber löslich in Mineralsäuren.

Tallium als letztes Element der 13. Gruppe ist weißglänzend, zäh und weich wie Blei. Es läuft schon unter Lufteinwirkung grau an, weshalb es in der Regel unter Glycerin aufbewahrt wird. Mit Wasser unter Lufteinwirkung kommt es zur Bildung von Talliumhydroxid TlOH . Tallium ist unlöslich in Laugen und löslich in HNO_3 und H_2SO_4 .

4.3 Hydride

Die Bildung von Hydriden ist bei Bor üblich und bei Aluminium und Germanium möglich. Indium und Tallium bilden keine binären Hydride. Wie bereits in den vorherigen Abschnitten angedeutet sticht Bor durch seine Reaktionen in dieser Gruppe heraus. Aus diesem Grund wird den Borhydriden - den Boranen - ein eigener Abschnitt gewidmet.

Aluminiumhydrid AlH_3 ist in einer Matrix isolierbar, aber, wie auch Al_2H_6 , bei Raumtemperatur nicht beständig. Das polymere Alan $(\text{AlH}_3)_n$ bedient sich 3z-2e-Bindungen mit der KZ 6 für die Al-Atome. Galliumhydrid Ga_2H_6 ist dem Boran B_2H_6 sehr ähnlich.

4.3.1 Borane

Bor zeigt eine große Vielzahl in der Bildung von Hydriden. Es existieren B_nH_{n+4} , B_nH_{n+6} , B_nH_{n+5} und $\text{B}_n\text{H}_{n+10}$ (siehe [Riedel]567) sowie höhere Borane, die geöffnete Käfigstrukturen einnehmen. Die Nomenklatur der niederen Borane wird wie folgt vorgenommen:

griechisches Zahlwort (= Anzahl der B-Atome) - boran - Anzahl der H-atome

Die höheren Borane sind Polyäeder, bei denen eine gewisse Anzahl von Ecken mit Bor-Atomen besetzt sind. Die Nomenklatur dieser höheren Borane erfolgt an Hand der Anzahl der unbesetzten Ecken und der WADE-Regel (siehe hierzu Abschnitt 4.3.2):

unbesetzte Ecken	Bezeichnung	Bedeutung
1	nido	Nest
2	arachno	???
3	hypho	???

⁵Gallium schmilzt bereits in der Hand und ist im Bereich von 303 - 2477K flüssig.

An den Bindungen in den höheren Boranen sind 3z-2e- und 2z-2e-Bindungen beteiligt. Ab einer Anzahl von mehr als 10 Bor-Atomen, sowie in B_8H_{18} und $B_{10}H_{16}$, kommt es zur Bildung von so genannten conjuncto⁶ Boranen, welches durch gemeinsame Boratome Ecken- oder Kantenverknüpfte Käfige sind.

Als Beispiel betrachten wir B_2H_6 Es ist das einfachste Boran und beinhaltet zwei 3z-2e-Bindungen. Systematisch benannt ergibt sich: Di boran (6). Es ist ein farbloses, giftiges Gas. Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von Bortrichlorid BCl_3 mit Lithiumaluminiumhydrid $LiAlH_4$ in Ether oder durch Umsetzung von Bortrifluorid BF_3 mit Natriumborhydrid $NaBH_4$. Bei $50^\circ C$ ist Diboran(6) metastabil, aber darüber zersetzt es sich in H_2 und höhere Borane. Das Gas entzündet sich schon bei Raumtemperatur spontan, wenn Spuren höherer Borane darin enthalten sind und verbrennt zu Boroxid B_2O_3 und H_2O . Mit H_2O selbst kommt es zur Bildung von Hydroxiden $B(OH)_3$ unter Freisetzung von Wasserstoff.

Polymere Borane, so genannte Polyborane werden aus Magnesiumborid MgB_2 mit nicht-oxidierenden Säuren oder durch Pyrolyse von Boranen dargestellt.

Hydridoborane, die Borat-Anionen, werden durch Aufnahme von H^- durch BH_3 erhalten⁷. Durch diese Aufnahme ist es BH_3 möglich sein Elektronendefizit auszugleichen.

4.3.2 WADE-Regel

Die WADE-Regel dient zur Vorhersage der Struktur von Boranen, Boran-Anionen und Carboranen an Hand der Anzahl der Gerüstelektronen.

Zu diesem Zweck werden die Gerüstelektronen nach folgender Formel bestimmt:

$$\begin{array}{r}
 \sum \text{Valenzelektronen der Gerüst-atome} \\
 + \sum \text{H-Atome} \\
 + \text{Betrag der Molekülladung} \\
 - 2 \cdot \text{Anzahl der Hauptgruppen-Gerüst-atome} \\
 \hline
 = \text{Anzahl der Gerüstelektronen}
 \end{array}$$

Aus der Summe der Gerüstelektronen ergibt sich nach folgender Tabelle die Struktur:

Gerüst- e^-	Struktur
$2n + 2$	closo
$2n + 4$	nido
$2n + 6$	arachno
$2n + 8$	hypho

4.3.3 Carborane

Eine weitere Untergruppe der Borane sind die Carborane. Sie entstehen, indem in Boranen oder Boran-Anionen einige Bor-Atome durch Kohlenstoff-Atome ersetzt werden. Die entstehenden CH-Gruppen sind isoelektronisch zu den BH^- Gruppen. Wie schon oben erwähnt, lässt sich die WADE-Regel auch auf Carborane anwenden.

⁶latein.: conjungere = verbinden

⁷Anmerkung: B_2H_6 ist die einfachste stabile Boranverbindung. Es existiert BH_3 , welches aber in B_2H_6 übergeht.

4.4 Halogenide

Es sind Halogenide aller Elemente der 13. Gruppe bekannt. Bor zeigt wiederum die größte Vielfalt in der Art seiner Halogene.

4.4.1 Halogenide des Bor

Bor bildet Halogenide als

B(III)	BX_3
B(II)	$X_2B - BX_2$
B(I)	$(NX)_n$

mit Fluor, Chlor, Brom und Iod.

Bor(I)-Halogenide sind, mit Ausnahme von Bortriiodid BI_3 (gelb), allesamt farblos. Besondere Bedeutung haben die Trihalogenide BF_3 und BCL_3 , die als LEWIS-Säuren und FRIEDEL-CRAFT-Katalysatoren wirken. Aus Borsäure H_3BO_3 bildet sich mit Flußsäure HF die **Tetrafluoroborsäure** HBF_4 , die nur in wässrigem Medium beständig und somit nicht auf normalem Wege isolierbar ist. Alle Trihalogenide des Bor bilden mit H_2O Hydroxide des Typs $B(OH)_3$ und die entsprechende Halogen-säure HX .

Bor(II) und (III)-Halogenide weisen Farben von gelb bis dunkelbraun auf.

Die $(BX)_n$ -Halogenide sind geschlossene Käfigstrukturen mit Mehrzentrenbindungen und sehr instabil.

4.4.2 Halogenide von Aluminium, Gallium, Tallium und Indium

In diesem Abschnitt wird der Platzhalter \aleph für Al, Ga, Tl und In verwendet.

Die genannten Elemente bilden alle Halogenide aus den Elementen. Die Fluoride sind nicht-flüchtige Festkörper, wohingegen $\aleph Cl_3$, $\aleph Br_3$ und $\aleph I_3$ sich schnell verflüchtigen und als Dimere des Typs $\aleph_2 X_6$ auftreten. Ihre monomeren Formen sind nur bei hohen Temperaturen beständig.

4.5 Oxide, Sauerstoffsäuren und Hydroxide

Der basische Charakter der Verbindungen nimmt mit der Ordnungszahl zu.

- ▷ Boroxide sind immer sauer.
- ▷ Aluminium- und Galliumoxide reagieren amphoter.
- ▷ Indium- und Talliumoxide reagieren ausschließlich basisch.

4.5.1 ... des Bor

Die Oxide des Bor und die Borsäure: Das typische Oxid des Bor ist B_2O_3 , welches durch Dehydration von Borsäure H_3BO_3 . Bei etwa 1200K lässt sich durch Zugabe von elementarem Bor das Bor(III)oxid in Bor(I)oxid BO umwandeln. Aus dem Bor(III) wird die (**ortho-**)**Borsäure** H_3BO_3 durch einleiten des Oxids in H_2O gewonnen. Sie ist eine schwache LEWIS-säure und bildet eine Schichtstruktur aus planaren $B(OH)_3$ -Molekülen ($\equiv H_3BO_3$), die durch van-der-Waals-Kräfte zusammen gehalten werden, wenn Sie auskristallisiert. Es existiert außerdem noch die **meta-Borsäure** $(HBO_2)_n$, die sich mit H_2O in ortho-Borsäure umwandelt.

Borate: Unter Boraten versteht man Anionen der Säuren des Bors. Es existieren...

- ▷ das Orthoborat der ortho-Borsäure $[\text{BO}_3]^{3-}$.
- ▷ das Metaborat der Metaborsäure. Dieses sind über Sauerstoffatome verknüpfte BO_3 -Gruppen, die Ketten oder Ringe bilden.
- ▷ die Hydroxoborate sind planare B_3O_3 Sechsringe, die trigonale BO_3 -Gruppen und tetragonale BO_4 -Gruppen enthalten.
- ▷ Schließlich kennt man noch Perborate. Dies sind Borate, in denen ein Sauerstoffatom durch eine Peroxo-Gruppe ausgetauscht wurde. Anwendungen finden Sie vor allem in Wasch- und Bleichmitteln.

4.5.2 ... des Aluminium

Das bekannteste Aluminiumoxid ist Al_2O_3 und es tritt in seiner γ -Form als Al_2O_3 und in seiner α -Form als Korund auf. Gewonnen wird dieses Oxid durch Dehydration von Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ oder Aluminiumhydroxidoxid $\text{AlO}(\text{OH})_3$. Bei etwa 1300K entsteht die α -Form und bei unter 720K die γ -Form. Letztere besitzt eine defekte⁸ Spinell-Struktur. Anwendung findet die γ -Form auf Grund ihres guten Adsorptionsverhaltens als Trägermaterial für Katalysatoren oder auch allgemein zu adsorption von Gasen. Die α -Form wird zur Herstellung feuerfester Geräte, Edelsteinen⁹, u.v.m. benötigt.

Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ ist, wie viele Aluminiumverbindungen, amphoter. Die wichtigsten Modifikationen sind das thermodynamisch stabile γ - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Name: Hydrargillit, Gibbsite) und das metastabile α - $\text{Al}(\text{OH})_3$ (Name: byerit). Die Synthese der Hydroxide erfolgt durch Einleiten von CO_2 in Aluminatlösung (z.B. in $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$). Aluminiumhydroxid ist eine amphotere Verbindung, die allerdings schnell altert und somit den Angriff durch Säuren und Basen erschwert.

Die Aluminate sind negativ geladene Sauerstoff-Wasserstoff Verbindungen des Aluminium. Beispiele hierfür sind $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$ oder $(\text{AlO}_2)_n^-$.

4.5.3 ... von Gallium, Indium und Tallium

Gallium ist dem Aluminium in Bezug auf die Bildung von Sauerstoff/Wasserstoff-Verbindungen sehr ähnlich. Es existieren z.B. Verbindungen, wie Ga_2O_3 , $\text{GaO}(\text{OH})$ oder $\text{Ga}(\text{OH})_3$.

Indium bildet, wie schon am Anfang geschildert, basische Oxide, Hydroxide und andere Sauerstoff/Wasserstoffverbindungen. Beispiele sind unter anderem: In_2O_3 , $\text{InO}(\text{OH})_3$ oder $\text{In}(\text{OH})_3$.

Tallium wiederum ist in der Basizität seiner Oxide/Hydroxide/etc Indium ähnlich. Tallium bildet unter anderem TlO_2 , Tl_2O_3 , $[\text{Tl}(\text{OH})_6]\text{OH}$ und andere.

⁸d.h. einige Oktaederplätze im Gitter sind statistisch unbesetzt

⁹Einlagerungen von Cr^{3+} erzeugen eine rote Färbung, Diese Steine sind unter dem Namen *Rubin* bekannt. Eine blaue Färbung kommt bei Einlagerungen durch Fe^{2+} , Fe^{3+} , und Ti^{4+} zustande. Diese Steine werden als *Smaragd* bezeichnet.

4.6 Stickstoffverbindungen

Wie schon zuvor zeigt Bor auch in diesem Bereich eine äußerst interessante Chemie. Bemerkenswert ist unter anderem die Bildung einer Verbindung, die als „anorganisches Benzol“ bekannt ist. Von den anderen Elementen dieser Gruppe bildet nur Aluminium freiwillig stabile Nitride.

4.6.1 Stickstoffverbindungen des Bor

Das „normale“ Bornitrid ist BN. Es ist isoelektronisch zu Ethin C_2 . Es existieren einige zu bekannten Kohlenstoffverbindungen analoge Verbindungen des Bor, wobei die BN-Gruppe die CC-Gruppe nicht imitiert. Die Synthese von BN erfolgt durch Umsetzung von...

- ▷ Borax mit Ammoniumchlorid $[NH_4]Cl$.
- ▷ Bariumhydroxid $B(OH)_3$ mit Ammoniumchlorid $[NH_4]Cl$.
- ▷ Bor(III)oxid B_2O_3 mit Ammoniak NH_3 .
- ▷ Bortrihalogenen (BCl_3 oder BF_3) mit Ammoniak NH_3 .

Die hochreine Darstellung erfolgt auf dem letzten genannten Weg. Anwendung findet Bornitrid BN unter anderem in Keramiken. Es ist robust, chemisch relativ inert¹⁰

Die bemerkenswerteste Eigenschaft ist die Ausbildung von Sechsringen des Typs B_3N_3 – das Borazon. Die Ringe bilden eine Art Graphitstruktur. Sie liegen in einer Ebene und über jedem N-Atom liegt in der Schicht darüber ein B-Atom. Die Verbindung ist weiß, im Gegensatz zu Graphit nicht leitend, aber dennoch ein gutes Schmiermittel. Die Tatsache, dass Borazon nicht leitet, liegt darin begründet, dass die Elektronen auf Grund der hohen Elektronegativitätsdifferenz am Stickstoff *lokalisiert* und nicht wie beim Graphit *delokalisiert* sind. Durch Erhitzen auf etwa 2000K bei mehr als 50kbar und unter Zugabe eines Katalysator, wie Lithiumnitrid LiN_3 oder Magnesiumnitrid MgN_3 , erfolgt die Umwandlung in **kubisches BN**. Dies ist das nach Diamant härteste, bekannte Material, aber oxidationsbeständiger als Diamant. Es wird daher unter anderem an Stelle von Diamant als Schleifmittel verwendet. Es existieren noch zwei weitere Modifikationen, hexagonale und rhomboedrisch-hexagonale, auf die hier nicht weiter eingegangen werden soll¹¹.

Anorganisches Benzol ist, wie schon oben angedeutet, wohl die bemerkenswerte Bor-Stickstoffverbindung. Es wird Borazin genannt, ist eine farblose Flüssigkeit mit aromatischem Geruch und hat die Summenformel $B_3N_3H_6$. Es besitzt, wie auch Benzol, mesomere Grenzstrukturen¹², ist isoelektronisch zu Benzol, strukturell gleich und weist ähnliche physikalische Eigenschaften auf.

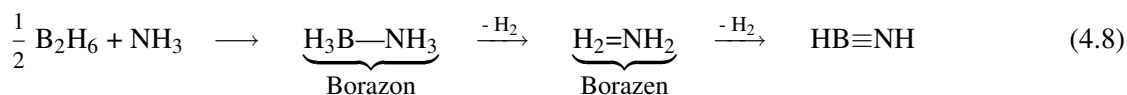
¹⁰mit inert werden Stoffe bezeichnet, die nur äußerst schwerfällig Reaktionen eingehen. Aus diesem Grund ist Argon ein äußerst beliebtes Schutzgas, wenn die zu behandelnde(n) Substanz(en) durch Luft angegriffen wird (würden).

¹¹Weiterführende Literatur: [Riedel]579f.

¹²Dieser Begriff dürfte vor allem aus der organischen Chemie bereits bekannt sein. Sind in einem System die Elektronen delokalisiert, so wird dies durch das Aufzeichnen „Mesomerer Grenzstrukturen“ angedeutet. Hierbei werden, bei Benzol und Borazin, vorhandene Doppelbindungen im Ring verschoben. Generell gilt: Je mehr mesomere Grenzstrukturen eine Verbindung besitzt, desto stabiler ist Sie.

Weiteres zu diesem Thema ist z.B. in [Vollhardt]28ff. zu finden.

Die **Synthese** erfolgt über das Borazon:



Im Unterschied zu Benzol ist Borazin reaktionsfreudiger. Die B-Atome sind anfälliger für nukleophile- und die N-Atome für elektrophile Angriffe.

4.6.2 Andere Stickstoffverbindungen der 13. Hauptgruppe

Von den anderen Elementen reagiert nur noch Aluminium, bei einer Temperatur von etwa 1000K, direkt mit Stickstoff zu Aluminiumnitrid AlN. Gallium- und Indiumnitride sind nur sehr schwer synthetisierbar und generell reaktiver als die Nitride ihrer leichteren Homologe.

4.7 Salze

Überraschenderweise ist die Chemie des Bor in diesem Bereich nahezu nicht existent. Mit Ausnahme von Aluminium ist die Chemie dieser Gruppe nicht spektakulär.

4.7.1 Salze des Aluminiums

Wichtige Verbindungen des Aluminiums sind in diesem Bereich Aluminiumsulfat Al_2SO_4 , Aluminiumacetat Al_3Ac_3 und die Alaune.

Aluminiumsulfat Al_2SO_4 wird aus Aluminiumhydroxid $\text{Al}(\text{OH})_3$ durch Behandlung mit Schwefelsäure H_2SO_4 gewonnen. Es ist gut löslich und wird in Leimen, zum Gerben, als Beizmittel, zur Wassereinigung und für vieles mehr eingesetzt.

Aluminiumacetat Al_3Ac_3 ($\equiv \text{Al}_3(\text{CH}_3\text{COO})_3$) wird aus Aluminiumsulfat mit Bariumacetat BaAc hergestellt und wird in der Medizin als „essigsäure“ Tonerde eingesetzt.

Alaune sind Verbindungen des Typs $\text{M}^{\text{I}}\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ ¹³. Es sind Doppelsalze (Doppelsulfate), von denen das Kaliumaluminiumalaun $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ am bekanntesten ist.

4.7.2 Die anderen Salze

Die übrigen Salze enthalten die Metalle als M^{3+} und reagieren in Wasser sauer. Die Säurestärke nimmt mit Z zu und die Löslichkeit in Wasser ist gut.

¹³M^I: Na⁺, K⁺, Rb⁺, Cs⁺, NH₄⁺, Tl⁺

M^{III}: Al³⁺, Sc³⁺, V³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ga³⁺, In³⁺

5 Gruppe 14: Die Kohlenstoffgruppe

Die Elemente der 14. Gruppe sind Kohlenstoff (C), Silicium (Si), Germanium (Ge), Zinn (Sn) und Blei (Pb). Wie schon in der 13. Gruppe findet ein Übergang von Nichtmetall (C) über Halbmetalle (Si¹, Ge, Sn) zu Metall (Pb) statt. Als Oxidationsstufe ist +IV bevorzugt, wobei die Stabilität der Oxidationsstufe +II mit steigender Ordnungszahl zunimmt. Dennoch ist Pb(IV) auf Grund des *inert pair effects* stabiler als Pb(II). Alle Elemente dieser Gruppe haben die Valenzorbitalkonfiguration $ns^2 np^2$, wobei die hybridisierte Form sp^3 von gesteigerter Bedeutung ist.

5.1 Auftreten, Gewinnung, Verwendung

Auch die Elemente dieser Gruppe sind relativ reaktionsfreudig und treten nicht in ihrer elementaren Form auf.

5.1.1 Kohlenstoff C

Kohlenstoff tritt in einer Vielzahl von Modifikationen, darunter Graphit, Diamant, Kohle (amorpher Kohlenstoff), Fullerene, Nanoröhren... , auf.

Graphit wird durch Umsetzung von gepulverter Kohle mit Siliciumdioxid SiO_2 (*triv.* Kieselerde) bei etwa 2800K erhalten. Es ist hitzebeständig, leitfähig, besitzt Schmiereigenschaften und findet daher Anwendung als Auskleidungsmittel in Hochöfen, als Elektrodenmaterial, für Bleistiftminen, als Schmiermittel, in Kernreaktoren als Moderator und in vielen anderen Bereichen.

Diamant ist eine Hochdruckmodifikation des Kohlenstoffs und wird industriell durch Erhitzen von Graphit bei 60kbar unter Zugabe eines katalytischen Metalls wie Platin auf etwa 1800 K erhitzt. Anwendung findet Diamant, wie sicherlich bekannt, als Schmuck oder als härtestes, bekanntes Material.

Koks, Ruß, Holzkohle sind allesamt schlecht kristallisierter und teilweise auch verunreinigter Kohlenstoff. Ruß findet Anwendung bei der Herstellung von Autoreifen und Kohle bei der Herstellung von Aktivkohle, die wegen ihrer großen Adsorptionsfähigkeit² unter anderem in Gasmasken Verwendung findet.

Fullerene sind Gebilde aus Fünf- und/oder Sechsringen, die eine geschlossene Kugel bilden. Gewonnen werden Fullerene durch Verdampfen von Graphit in einer Heliumatmosphäre. Bekannt sind unter anderem das Buckminster Fullerene C_{60} , C_{70} , C_{76} , ...

¹Normalerweise wird Silicium zu den Nicht-Metallen gezählt. Da es allerdings auch einige metallische Tendenzen aufweist, wurde die hier vorgestellte Einteilung gewählt

²1 Gramm Aktivkohle hat eine Oberfläche von etwa 1000 m²

Weitere Modifikationen des Kohlenstoffs, die hier nur namentlich erwähnt werden sollen, sind: Faskohlenstoff, Pyrographit, Glaskohlenstoff, Graphitfolie und Nanoröhren. Weiter Informationen zu diesen Kohlenstoffmodifikationen finden sich in [Riedel]510f.

5.1.2 Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Silicium ist das zweithäufigste Element der Erdkruste und findet sich unter anderem als Quarz, Sand und in Mineralien. In geringer Reinheit kann Silicium durch Reduktion von Siliciumdioxid SiO_2 mit Kohlenstoff bei etwa 2100K erhalten werden. Es findet Anwendung in der Elektronik- und Halbleiterindustrie, bei der Glasherstellung, in Form von Kieselgeld als Trägermaterial bei der Chromatographie, und bei vielem mehr.

Germanium tritt Spuren in anderen Mineralien, wie Zinnerzen oder Kohle, sowie als Germanit $\text{Cu}_2\text{FeGe}_2\text{S}_8$ auf. Gewonnen wird es vorwiegend aus Germanit, das mit einem $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ -Gemisch zu Germaniumoxid GeO_2 weiterverarbeitet wird. GeO_2 wird im Anschluss mit konzentrierter Salzsäure HCl zu Germaniumtetrachlorid umgewandelt, aus welchem schließlich durch Hydrolyse reines Germaniumoxid GeO_2 erhalten wird. Dieses reine GeO_2 wird mit Wasserstoff H_2 umgesetzt, um so abschließend elementares Germanium zu gewinnen.

Anwendung findet Germanium z.B. in der Infrarottechnik und in der Halbleiter-Industrie.

Zinn tritt in der Natur unter anderem als Cassiterit (Zinnstein) SnO_2 und Zinnkies (Stannin) Cu_2FeSS_4 auf. Reines Zinn wird vorwiegend aus Cassiterit durch Reduktion mit Kohle erhalten. Eine alternative besteht im Recycling von Weißblech.

Angewendet wird Zinn unter anderem als Korrosionsschutz (Verzinnen) und als Legierungsmaterial.

Blei kommt als Bleiglanz (Galenit) PbS und in vielen anderen Bleierzen (siehe [Riedel]506) auf. Die Herstellung erfolgt bei hohen Temperaturen über das Röstreduktionsverfahren aus Bleiglanz PbS .



Anwendung findet Blei in Bleikristallglas, als rotes Blei Pb_3O_4 als Pigment und Korrosionsschutz für Eisen und Stahl und als Blei Batterien in Autos. Wegen der hohen Toxizität von Blei wird es heute nur noch bedachtsam eingesetzt.

5.2 Über die Elemente

5.2.1 Kohlenstoff: Graphit und Fullerene

Die (thermodynamisch) stabilste Modifikation des Kohlenstoffs ist der Graphit. Diamant hingegen ist nur metastabil³

³Was ist eigentlich metastabil ?

Um diese Frage zu klären zunächst ein kleines Beispiel:



Graphit besteht aus Sechsringen, die in Schichten angeordnet sind. Die Schichten werden nur durch schwache van-der-Waals-Kräfte zusammengehalten, was ein leichtes Verschieben der Schichten durch Kraft bewirkt. Aus diesem Grund ist Graphit ein gutes Schmiermittel. In den Schichten befinden sich in einem delokalisierten π -Elektronensystem Elektronen. Diese stammen von den Kohlenstoffatomen, da nur 3 σ -Bindungen eingegangen werden. Das freie Elektron wird an das π -Elektronensystem abgegeben. Dieses delokalisierte Elektronensystem ist verantwortlich für die Leitfähigkeit von Graphit und erklärt zudem, warum Graphit entlang der Schichten besser leitet als gegen Sie („von oben nach unten“). Graphit ist wesentlich reaktiver als z.B. Diamant. Dieser verbrennt bei etwa 1170K, wohingegen Graphit durch den Luftsauerstoff oxidiert wird. Graphit bildet einerseits kovalente, andererseits auch Intercalationsverbindungen (Einlagerungsverbindungen).

Kovalente Graphitverbindungen entstehen z.B. bei Umsetzung mit Fluor F_2 . Bei 700°C kommt es unter Zerstörung der Schichten zur Bildung von CF_4 und bei etwa 600°C zu Verbindungen des Typs $CF_{0,68}$ bis CF . Das π -Elektronensystem wird bei Bildung dieser Verbindungen zerstört, was zum Verlust der Leitfähigkeit und des metallischen Glanzes führt. Die Kohlenstoffatome sind nun nicht mehr sp^2 , sondern sp^3 hybridisiert. Die Farbe dieser Verbindungen ist schwarz (siehe auch [Riedel]516f.)

Intercalationsverbindungen, zu Deutsch Einlagerungsverbindungen, sind Graphitverbindungen, zwischen deren Schichten sich andere Atome oder Moleküle befinden. Hierbei nimmt nur der eigentliche Schichtabstand zu. Die Schichten selbst bleiben erhalten und werden nicht beschädigt. Je nachdem, ob jede, nur jede zweite, nur jede dritte, ... besetzt ist, spricht man von einer Verbindung 1. Stufe, 2. Stufe, 3. Stufe, ... Je nachdem, ob es sich bei den Einlagerungen um Elektronendonatoren oder Akzeptoren handelt, kommt es zu Aufnahme bzw. Abgabe von Elektronen aus dem Graphitgitter. Ein Beispiel für diese Art von Graphitverbindung ist C_8K , eine Intercalationsverbindung der 1. Stufe, zwischen deren Schichten sich Kaliumatome befinden. Die Verbindung ist boronzefarben und leitet Strom besser als reiner Graphit. Dies liegt daran, dass die Kaliumatome ihr Valenzelektron an das Leitungsband abgeben können. Die Leitfähigkeit gegen die Schichten ist bis zu 100 mal höher als bei normalem Graphit.

Fullerene sind, wie oben schon erläutert, Kugeln aus Fünf- und/oder Sechsringen. Das bekannteste ist vermutlich das dem Fußball ähnliche Buckminster Fullerene C_{60} . Fullerene kristallisieren in einer kubischen Dichtestpackung und es ist leicht möglich Alkali- und Erdalkalitionen in die Oktaeder- und Tetraederlücken des Gitters einzulagern.

5.2.2 Silicium, Germanium, Zinn und Blei

Sowohl Silicium als auch Germanium und α -Zinn kristallisieren im Diamantgitter. Mit steigender Ordnungszahl nehmen auch Reaktivität und Elektropositivität der Elemente zu.

Silicium ist reaktiver als Kohlenstoff und reagiert bei hohen Temperaturen mit O_2 , X_2 , S_8 , N_2 , P_4 , C und B. Es setzt aus alkalischen Lösungen Wasserstoff frei (5.6) und ist nur in Mischungen aus Flußsäure HF und Salpetersäure HNO_3 löslich.



Die dargestellte Knallgasreaktion verläuft bei Standardbedingungen, wenn bereits eine kleine Menge Energie (z.B. in Form eines Funkens) zugeführt wird. Die benötigte Aktivierungsenergie ist demnach sehr klein und leicht aufwindbar. In anderen Systemen, wie z.B. Graphit \longrightarrow Diamant, benötigen für die Umwandlung ineinander eine hohe Aktivierungsenergie. Diese Barriere in Form der Aktivierungsenergie kann relativ schwer überschritten werden. Aus diesem Grund wandelt sich Diamant auch nur extrem langsam in seine stabilere Modifikation um. Diesen Zustand bezeichnet man als metastabil.

Germanium löst sich in HNO_3 als GeO_2 und bildet mit HCl GeCl_4 . Dies zeigt die zunehmende Reaktivität in der Gruppe.

Zinn reagiert bei hohen Temperaturen mit O_2 zu Zinn(IV)oxid SnO_2 , mit Schwefel zu Zinn(II)sulfid SnS_2 und es geht mit Halogenen bereitwillig die Reaktion zu Zinnhalogeniden ZnX_4 ein. Zinn zeigt keine Reaktion mit verdünnter Salz- oder Schwefelsäure, reagiert aber mit (verdünnter) HNO_3 zu $\text{Sn}(\text{NO}_3)_2$ und $\text{NH}_4(\text{NO}_3)$. Mit konzentrierter HCl bildet sich zinn(II)chlorid SnCl_2 und mit konzentrierter H_2SO_4 Zinnsulfat SnSO_4 und zinn(II)oxid SnO_2 . In heißen Laugen wird Zinn zu Sn(IV) hochoxydiert.

Blei ist fein verteilt pyrophor (leicht entflammbar), passiviert in größeren Stücken allerdings an der Luft. Es geht nur langsam Reaktionen mit Mineralsäuren ein und bildet mit HNO_3 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ und Stickoxide.

5.3 Hydride

Die Chemie der Kohlenwasserstoff ist der organischen Chemie zugeordnet und wir daher in diesem Zusammenhang nicht weiter erläutert. Empfehlenswerte Literatur zu diesem Thema sind unter anderem [Vollhardt] und [Streitwieser]. Auch auf Bleihydrid wird nicht näher eingegangen, da diese Verbindungen noch reaktiv unerforscht sind.

Die Hydride des Silicium werden als Silane bezeichnet und besitzen die Summenformel $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ($n = 1, 2, \dots, 15$). Sie entstehen bei der Reaktion von Siliciumtetrachlorid SiCl_4 oder Siliciumtetrafluorid SiF_4 mit Lithiumaluminiumhydrid $\text{Li}[\text{AlH}_4]$. Das einfachste Silan ist Monosilan SiH_4 , welches an der Luft leicht entflammbar ist und sich bei Erhitzen in die Elemente zersetzt.

Silane mit $n = 1$ (Monosilane) und $n = 2$ (Disilane) sind Gase, die übrigen mit $n \geq 3$ Flüssigkeiten oder Feststoffe. In Silanen ist der Wasserstoff tendenziell negativ d.h. δ^- geladen⁴. Sie sind farblos, in H_2O unlöslich, reagieren schnell mit Basen und bilden $\text{M}[\text{SiH}_3]$ mit Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium. Neben den „normalen“ Silanen sind auch cyclische Silane wie Si_4H_{10} und polymere Silane wie $(\text{SiH}_2)_n$.

Von den Germaniumhydriden, den Germanen, existieren Vertreter mit der Summenformel $\text{Ge}_n\text{H}_{2n+2}$ (mit $1 \leq n \leq 9$). Sie sind weniger reaktiv als die Silane, ebenfalls farblose, in H_2O unlösliche Gase und zeigen ansonsten ein *relativ* ähnliches Verhalten. Hergestellt werden die Germane durch Umsetzung von Germaniumoxid GeO_2 mit Natriumborhydrid $\text{Na}[\text{BH}_4]$.

5.4 Carbide und Silicide

Es wird in Bezug auf diesen Abschnitt nur auf die Kohlenstoff und Siliciumverbindungen eingegangen.

Die Carbide sind Verbindungen von Kohlenstoff C mit den Metallen, Bor und Silicium. Sie werden unterteilt in salzartige und metallische Carbide.

Die salzartigen Carbide sind farblose, hydrolyseempfindliche Feststoffe, die sich mit elektropositiven Metallen bilden. Sie enthalten oft die das Acetylenidion $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$ und Alkali- oder Erdalkalimetallionen. Typische Metalle sind auch Cu, Ag, Au, Zn und Cd. Mit H_2O reagieren Sie unter Bildung von

⁴zum Vergleich: in Methan CH_4 ist C δ^+ und H δ^-

Acetylen (Ethin) $\text{HC}\equiv\text{CH}$. Hergestellt werden Sie, z.B. im Fall von Calciumcarbid CaC aus Calciumoxid CaO und Koks (C).

Metallische Carbide entstehen, wenn Kohlenstoffatome die Lücken in den Gittern der Übergangsmetalle besetzen. Dies führt zu Verbindungen mit hoher Härte, hohen Schmelzpunkten und metallischer Leitfähigkeit.

Die Silicide sind Verbindungen des Siliciums, die Si_2^- , Si_4^- oder Si_n Einheiten enthalten. Sie bilden zudem auch z.B. hexagonale und dreidimensionale Netzwerke aus.

Carborund, das Siliciumcarbid, ist eine Verbindung, die an dieser Stelle noch erwähnt werden sollte. Es ist ein sehr hartes, thermisch und chemisch Resistentes Material, das bei Umsetzung bei 2200°C von Quarz SiO_2 und Koks C unter Bildung von Kohlenstoffmonoxid CO entstehen.

5.5 Halogenide

Alle Elemente der 14. Gruppe bilden Halogenide aus.

Die Halogenide des Kohlenstoffs sind zum Beispiel Kohlenstofftetrafluorid CF_4 , Kohlenstofftetrachlorid (auch: Tetrachlorkohlenstoff) CCl_4 . Tetrafluorethin C_2F_4 (*triv.* Teflon) oder Kohlenstoffdichloridoxid COCl_2 (*triv.* Phosgen).

Um ein Beispiel für die Synthese zu nennen betrachten wir CCl_4 , welches durch Chlorierung von Methan bei ca 520 - 640K oder durch Umsetzung von Kohlenstoffsulfid CS_2 mit Chlor Cl_2 und Eisen als Katalysator erhalten wird.

Siliziumhalogenide sind zum Beispiel Siliciumtetrafluorid und Siliciumtetrachlorid. Letzteres wird durch die direkte Umsetzung der Elemente erhalten. Wird SiCl_4 mit Antimonfluorid bF_3 umgesetzt, so bildet sich SiF_4 . Beide Stoffe sind sehr hydrolyseempfindlich.

Von Germanium, Zinn und Blei sind die stabilen Halogenide in entsprechender Reihenfolge: GeX_2 , SnX_4 und PbX_2 .

5.6 Oxide, Sauerstoffsäuren und Hydroxide

Die Oxide, Sauerstoffsäuren und Hydroxide des Kohlenstoffs und Siliciums werden in den folgenden Abschnitten ausführlicher behandelt. Die von Germanium, Zinn und Blei erhalten gemeinsam einen Abschnitt. Besonders interessant ist die umfangreiche Chemie der Siliciumoxide, auf die in diesem Abschnitt eingegangen werden wird.

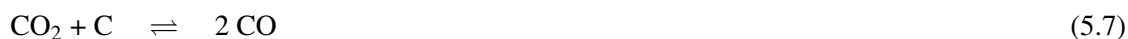
5.6.1 Kohlenstoff

Die Oxide des Kohlenstoffs sind die farblosen Gase Kohlenstoffmonoxid CO und Kohlenstoffdioxid CO_2 . Sie sind die einzigen Oxide der 14. Gruppe, die in monomerer Form auftreten.

Kohlenstoffmonoxid CO wird durch Verbrennung von Kohlenstoff unter geringer Sauerstoffzufuhr hergestellt und verbrennt selbst mit blauer Flamme zu CO_2 . Es reagiert mit F_2 , Cl_2 , Br_2 , S_8 und Se. Bedingt durch die Bildung von stabiler Komplexe mit dem Hämoglobin des Blutes, das dadurch nicht mehr in

der Lage ist Sauerstoff zu binden, hat dieses Gas eine giftige Wirkung. Kohlenstoffdioxid CO_2 wird durch Verbrennung von Kohlenstoff mit ausreichender Menge an Sauerstoff erhalten. In seiner festen Form ist es als Trockeneis bekannt, welches ein bekanntes Kühlmittel ist. Mit Wasser bildet es schwach saure Lösungen⁵. Ein weiteres Oxid des Kohlenstoffs wird erhalten, wenn Malonsäure P_4O_{10} entwässert wird - das Kohlenstoffsuboxid C_3O_2 .

Kohlenstoffmonoxid CO und Kohlenstoffdioxid CO_2 stehen im sogenannten Boudouard Gleichgewicht:

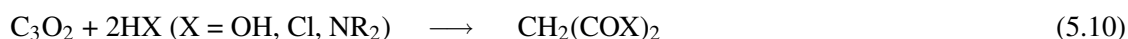


Das Gleichgewicht liegt bei zunehmenden Temperaturen auf der Seite des CO und bei abnehmenden Temperaturen auf der Seite des CO_2 .

Die Säure des Kohlenstoffs ist die Kohlensäure H_2CO_3 . Das Anhydrid dieser Säure ist das Kohlendioxid CO_2 , welches mit H_2O eine schwach saure Lösung bildet. H_2CO_3 wird in der Regel als mittelstarke Säure angesehen, was nur teilweise richtig ist. In wässrigem Medium liegt Gleichgewicht (??) weit auf der Eduktseite und somit ist nur wenig H_2CO_3 vorhanden, das dissoziieren kann. Kohlensäure ist aus wässrigem Medium nicht isolierbar, das Sie beim Entwässern sofort in CO_2 übergeht. Ein Derivat der Kohlensäure ist das Diamid der Kohlensäure $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$, das besser unter dem Namen *Harnstoff* bekannt ist.



Das Kohlenstoffsuboxid ist ein weiteres Oxid des Kohlenstoffs. Es entsteht aus Malonsäure bei 140°C und Anwesenheit von Phosphor(V)oxid (5.9). Bei Raumtemperatur polymerisiert C_3O_2 zu einem gelben, bei 400°C zu einem violetten Feststoff und ab 500°C zerfällt es in Kohlendioxid CO_2 und Kohlenstoff C. Es geht Reaktionen mit Wasser, Salzsäure und sekundären Aminen ein (5.10).



5.6.2 Silicium

Das gängige Siliciumoxid ist das Siliziumdioxid SiO_2 . Es bildet, ganz im Gegensatz zu CO_2 , polymere Festkörper aus sp^3 hybridisierten Si-Atomen, die tetraedrisch von O-Atomen umgeben sind. Es existieren viele Modifikationen dieses Oxides, wie Quarz, Tridymit und Cristobalit. Eine für die experimentelle Chemie wichtige Form ist das Quarzglas, das durch Abschrecken einer Siliziumschmelze erhalten wird. Im Gegensatz zu vielen anderen Gläsern besitzt dieses Quarzglas einen sehr kleinen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, was zu Folge hat, dass es beim plötzlichen Abkühlen nicht springt. Auch seine chemische Widerstandsfähigkeit machen Quarzglas zu einer interessanten Verbindung. Es wird nur durch Flußsäure angegriffen.

⁵Achtung: in Wasser gelöstes CO_2 ist nicht gleichzeitig Kohlensäure H_2CO_3

Kieselsäuren sind die Säuren Siliciums. Die Orthokieselsäure ist die einfachste der Sauerstoffsäuren des Siliciums und besitzt die Summenformel H_4SiO_4 . Sie ist nur in großer Verdünnung bei Raumtemperatur beständig, da bei höheren Konzentrationen es durch spontane Kondensation zur Bildung von Polykieselsäuren kommt. Ein Beispiel hierfür ist das Kieselgel, das entwässert als Silicagel bekannt ist.

Die Silicate sind die Salze der Kieselsäuren und zeigen eine große Strukturvariabilität. Mit Sauerstoff bildet Silicium SiO_2 Tetraeder. Diese können über Kanten oder Flächen verknüpft sein und somit folgende Strukturen bilden:

Silicat	Beschreibung	Einheit
Inselsilicate	Die Inselsilikate sind nur durch Kationen verbunden und sind selbst Tetraeder	$[SiO_4]^{4-}$
Gruppensilicate	Sind zwei durch ein Sauerstoffatom verbundene Inselsilikate	$[Si_2O_7]^{6-}$
Ringsilicate	Ringsilikate sind Sechs- oder Dreiringe	$[Si_6O_{18}]^{12-}$ $[Si_3O_9]^{6-}$
Kettensilicate	Bestehen entweder aus Ketten , die eckenverknüpfte Einheiten besitzen oder aus Bändern , über drei Ecken verknüpfte Einheiten haben	$[Si_2O_6]^{4-}$ $[Si_4O_{11}]^{6-}$
Schichtsilicate	Schichtsilikate sind über drei Ecken verknüpfte SiO_4 Tetraeder, die unendliche 2D Schichten mit meist Sechsringen bilden	$[Si_4O_{10}]^{2-}$
Gerüstsilicate	c	

Die **Schichtsilicate** werden meist durch van der Waals Kräfte zusammengehalten. Einige Beispiele für Schichtsilicate sind:

Formel	Name	Anmerkung
$Mg_3[Si_4O_{10}](OH)_2$	Talk	weichstes, bekanntes Material
$KAl_2[AlSi_3O_{10}](OH)_2$	Glimmer	Ein Alumosilicat ⁶
$Al_4[Si_4O_{10}](OH)_8$	Kaolinit	Rohstoff für keramische Produkte ähnlicher Aufbau wie Kaolinit. Serpentschichten stabilisieren sich durch Krümmung. Das fasrige Serpentin ist besser als das feuerfeste und krebserregende Asbest bekannt
$Mg_6[Si_4O_{10}](OH)_8$	Serpentin	

Der Aufbau der **Gerüstsilicate** ist ein loses Gitter aus an allen vier Ecken verknüpften SiO_4 Tetraedern von denen einige durch Aluminium ersetzt sind. Zur Ladungskompensation sind meist Alkali- oder Erdalkalimetalle gebunden. Beispiele für diese Gerüstsilicate sind Feldspate⁷, wie Albit $Na[AlSi_3O_8]$ und Zeolithe. Zeolithe sind kristalline Alumosilikate, die Alkali- oder Erdalkalimetalle enthalten. Sie sind von der allgemeinen Form $(M^+ \text{ bzw. } M_{0,5}^{2+})_x (AlO_2)_x (SiO_2)_y (H_2O)_z$, wobei M für Alkali- und M^{2+} für Erdalkalimetalle steht. Die Zeolithe besitzen große Hohlräume, die über kleine Kanäle miteinander verbunden sind und in diesen Hohlräumen ist das Einlagern von der oben genannten Metalle und H_2O möglich. Diese Einlagerungen sind nicht festgebunden, sondern nur adsorbiert⁸. Somit lässt es sich reversibel entwässern. Hergestellt werden Zeolithe zum Beispiel aus Natriumaluminat und Natriumsilicat.

⁶ Alumosilicate sind Silicate bei denen Si-Atome durch Al-Atome ausgetauscht wurden

⁷ Feldspate sind Bestandteile vieler Gesteine und sind zu etwa $\frac{3}{5}$ am Aufbau der Erdkruste beteiligt

⁸ Man beachte den Unterschied: Wird etwas **absorbiert**, so wird es aufgenommen. Wird etwas **adsorbiert**, so bleibt es „kleben“

5.6.3 Exkurs: Anwendung der Siliciumoxide

In der Glasherstellung finden die Silicate, wie schon oben erwähnt, Anwendung⁹. Hierbei werden die Sauerstoffbrücken durch basische Oxide, die als Netzwerkwandler bezeichnet werden (Bsp. Na_2O), aufgetrennt. Durch entsprechende Behandlung lassen sich die Eigenschaften des Glases geradezu modellieren.

In der Glas-, Ton- und Hochleistungskeramik spielen Siliciumoxide ebenfalls eine große Rolle. Glaskeramiken werden durch die teilweise Entglasung von Siliciumgläsern hergestellt und Tonkeramiken durch das Brennen von Tonen.

Wasserglas ist ein Alkalimetallsilicat M_4SiO_4 , das entsteht, wenn Quarz mit Alkalimetallcarbonaten umgesetzt wird. Ein Beispiel für Wasserglas ist Na_4SiO_4 .

Silikone werden in Kapitel 10.9.1 behandelt.

5.6.4 Germanium, Zinn und Blei

Die wichtigsten Vertreter dieser drei Elemente werden im Folgenden kurz vorgestellt.

Germaniumoxid GeO_2 wird auch als Germanat bezeichnet und ist nicht von so großer Bedeutung wie das Siliciumdioxid SiO_2 . Es hat die Möglichkeit Körper der Formen GeO , GeO_4 und GeO_5 zu bilden, wohingegen Si maximal auf SiO_4 -Einheiten beschränkt ist. Die Bedeutung der Germaniumoxide ist gering.

Zinnoxid SnO_2 sind polymorphe Verbindungen und kommen als Zinnstein in der Natur vor. Es ist unlöslich in Säuren und Basen und generell chemisch sehr beständig. Im Trennungsgang wird es mit Hilfe des Freiburger Aufschlusses¹⁰ SnO_2 in ein lösliches Thistannat überführt.

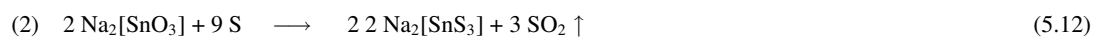
Die Zinnsäure Na_2SnO_3 ist eine weitere Zinnsauerstoffverbindung, die durch Schmelzen von zinnoxid mit Natronlauge NaOH gewonnen wird. Aus der entstehenden wässrigen Lösung kristallisiert $\text{Na}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ aus, denn $\text{H}_2\text{Sn}(\text{OH})_6$ ist nicht beständig. Die Stannate $\text{Sn}(\text{OH})_3^-$ selbst sind gute Reduktionsmittel

Das **Zinn(II)oxid SnO** ist amphoter und wird aus dem SnO_2 Hydrat unter Erwärmen bei Luftausschluss erhalten.

Die Oxide des Blei reichen von PbO über PbO_2 zu Pb_3O_4 (*triv.* Mennige). PbO besitzt eine rote und gelbe Modifikation und ist reversibel in diese umwandelbar. Wird es mit Sauerstoff verbannt, so entsteht PbO_2 , welches ein gutes Oxidationsmittel ist und amphoteren bis sauren Charakter besitzt.

⁹Zur Erinnerung: Gläser sind amorphe Materialien ohne die Fernordnung, die Kristalle besitzen

¹⁰Der Freiburger Aufschluss dient zur Überführung von schwerlöslichen As-, Sb- und Sn-Verbindungen in ihre löslichen Thiosalze. Ein Beispiel:



Mennige Pb_3O_4 ist ein Gemisch aus Pb(II) und Pb(IV) und wurde früher als Rostschutzmittel eingesetzt, bis man auf Grund der hohen Toxizität davon absehen musste.

5.7 Sulfide

Alle Elemente dieser Gruppe, mit Ausnahme von Blei, bilden Sulfide und Disulfide.

Kohlenstoffsulfid CS_2 wird durch Verbrennung von Holzkohle mit Schwefel bei ca 1200K erhalten und ist mit CO_2 vergleichbar. Eine weitere Gewinnungsmöglichkeit ist die Umsetzung von Methan mit gasförmigem Schwefel auf Aluminiumoxid Al_2O_3 als Trägermaterial. Das Produkt CS_2 ist toxisch, leicht entflammbar, aber ein wunderbares Lösungsmittel. Es polymerisiert unter hohem Druck und wird zur Herstellung von Trithiocarbonaten M_2CS_3 mit Alkalimetallen verwendet.

Siliciumsulfid SiS_2 entsteht durch direkte Umsetzung der Elemente bei Erwärmen. Es ist nicht mit SiO_2 vergleichbar und hydrolysiert mit H_2O sofort unter Bildung von SiO_2 und Schwefelwasserstoff H_2S .

Germanium- und Zinnsulfide entstehen bei Umsetzung der entsprechenden Metalle mit H_2S in wässrigem Medium. Die Ausbildung von Clusterstrukturen ist möglich, was im Kationentrennungsgang ausgenutzt wird. Mit Ammoniumpolysulfidlösung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ wird Zinn hochoxidiert um es in ein lösliches Thiosalz überführen zu können.

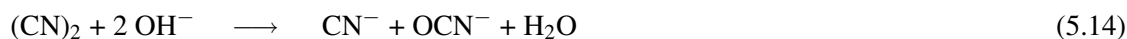
Monosulfide von Germanium, Zinn und Blei können durch Fläüung aus wässrigem Medium erhalten werden.

5.8 Stickstoffverbindungen

Von besonderer Bedeutung sind bei den Stickstoffverbindungen der Gruppe 13 das Dicyan C_2N_2 und die Si-Nitride. Letztere werden, in Form von Si_3N_4 bei der Keramikherstellung benötigt.

Das CN-Radikal ist ein Pseudohalogen¹¹ und bildet C_2N_2 (*equiv* $(\text{CN})_2$), HCN (Blausäure) und CN^- (Cyanidion). Die Halogenanaloge hierzu sind X_2 , HX und X^- . Sie sind kinetisch stabile Verbindungen, aber thermodynamisch instabil bezüglich des Zerfalls in die Elemente, Hydrolyseempfindlichkeit und Oxidationsverhalten.

Dicyan C_2C_2 ist ein farbloses, giftiges und brennbares Gas, das bei etwa $300^\circ - 500^\circ\text{C}$ polymerisiert. s ist linear aufgebaut ($\text{N}\equiv\text{C}-\text{C}\equiv\text{N}$) und wird durch Umsetzung von Cu^{2+} mit Cyanid CN^- oder durch thermische Zersetzung von Magnesiumcyanid $\text{Mg}(\text{CN})_2$ erhalten. Es disproportioniert wie die Halogene X_2 in H_2O



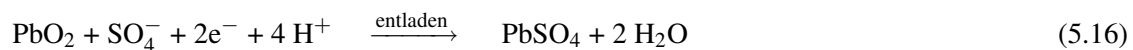
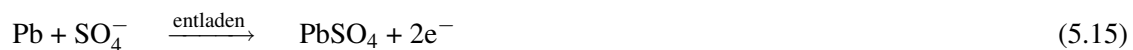
Neben der Blausäure existieren noch die Cyan- HOCN und Isocyansäure HNCO und die unbeständigen Säuren: die Knallsäure $\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$ und die Thicyansäure $\text{S}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{H}$.

¹¹Mit dem Begriff Pseudohalogen ist gemeint, dass die Chemie der Verbindung, der der Halogene sehr ähnlich ist.

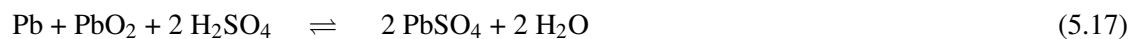
Die Blausäure HCN ist eine farblose, giftige Flüssigkeit, die einen charakteristischen Geruch nach bitteren Mandeln besitzt. Sie ist eine schwache Säure und existiert in den Formen $\text{H}-\text{C}\equiv\text{N} \rightleftharpoons \text{C}\equiv\text{N}-\text{H}$, wobei das Gleichgewicht auf der linken Seite liegt. Hergestellt wird HCN aus Natriumcyanid, das wichtigste Salz der Blausäure, durch Umsetzung mit einer Säure. Industriell wird allerdings Methan mit Ammoniak NH_3 und Sauerstoff bei 11250-1150K und 2bar an einem Pt Katalysator hergestellt. Eine weitere Umsetzung ist die Umsetzung bei Abwesenheit von Sauerstoff unter gleichen Bedingungen bei 140-1550K.

5.9 Exkurs: Der Bleiakкумулятор

Wie oben schon erwähnt, wird Blei in Autobatterien als sogenannter Bleiakкумулятор eingesetzt. Er besteht aus einer Bleianode Pb und einer Bleidioxidkathode PbO_2 . Als Elektrolyt wird ca 20%ige Schwefelsäure H_2SO_4 verwendet. Es finden folgende Redoxreaktionen statt:



Die Gesamtreaktion lautet:



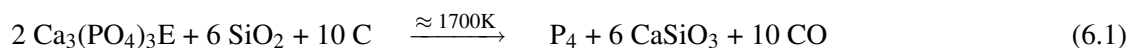
6 Gruppe 15: Stickstoffgruppe

Die Elemente der 15. Gruppe sind die Nichtmetalle Stickstoff (N), Phosphor (P), Arsen (As) und Metalle Antimon (Sb) und Bismut (Bi). Der metallische Charakter nimmt mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe zu. Die Chemie dieser Gruppe ist nicht durch die Bildung von Ionen, sondern vielmehr durch das Ausbilden kovalenter Bindungen und die ersten beiden Mitgliedern der Gruppe zeigen eine wesentlich umfangreichere Chemie als ihre schwereren Homologen. Die Valenzorbitalkonfiguration in der Gruppe ist S^2p^3 und die häufigsten Oxidationsstufen sind -3, +3 und +5, wobei die Stabilität der Stufe +3 nach unten hin in der Gruppe zunimmt. Auch die Beständigkeit von Verbindungen mit elektropositiven Elementen nimmt Richtung Bismut ab und so ist als Beispiel NH_3 stabil, aber BiH_3 instabil. Ein weiterer Trend in der Gruppe ist der ionische Charakter das nach unten hin zunimmt.

6.1 Auftreten, Gewinnung und Verwendung

Stickstoff macht etwa 78% der Luft auf, kommt in lebenden Organismen und in Salpeter vor. Gewonnen wird er daher durch fraktionierte Destillation von Luft. In kleinen Mengen wird Stickstoff auch durch thermische Zersetzung von Natriumazid NaN_3 erhalten. Anwendung findet Stickstoff bei der Herstellung von Ammoniak, als Inertgas, in flüssigem Zustand als Kühlmittel, in stickstoffhaltigen Düngemitteln und Chemikalien, in Sprengstoffen (z.B. Nitroglycerin) und in vielen weiteren Bereichen.

Phosphor kommt nur in Verbindungen vor und die wichtigsten Mineralien sind die Phosphate, wie Apatit $Ca_5(PO_4)_3E$ ($E = F, OH, Cl$). Gewonnen wird Phosphor unter anderem aus den phosphaten durch Erhitzen mit Sand und Koks. Dadurch bildet sich Phosphordampf, der unter H_2O zu weißem Phosphor kondensiert (??). Verwendet wird Phosphor in Düngemitteln, zur Herstellung von Phosphorsäure H_3PO_4 , als Geschmacksgeber in Getränken, zur Entfernung von Oxiden von den Oberflächen von Eisen und Stahl, als Nervengase und Insektizide, in seiner roten Form in Feuerwerken und in vielen anderen Bereichen.

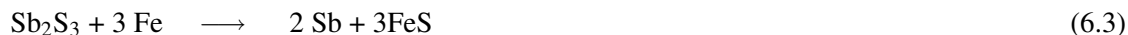


Arsen tritt vorwiegend als Arsenkies¹ $FeAsS$ auf, der die grundlegende Quelle für Arsen darstellt. Gewonnen wird Arsen aus Arsenkies durch Erhitzen unter Ausschluß von Luft (6.2) und anschließender Kondensation des Arsensublimats. Eine Alternative stellt die Oxidation von Arsensulfid zu Arsen(III)oxid As_2O_3 und anschließender Reduktion mit Kohlenstoff C dar. Verwendet wurden Arsen-salze und Arsenide zur Unkrautbekämpfung und Insektenvernichtung, wobei von dieser Anwendung wegen der Toxizität des Arsens heute abgesehen wird. In der Halbleiterindustrie hingegen wird Arsen eingesetzt.



¹für weitere Arsenmineralien siehe [Riedel]458

Antimon ist in der Natur am häufigsten in der Form Grauspießglanz Sb_2S_3 zu finden. Gewonnen wird es aus diesem Material durch Reduktion mit Alteisen (6.3) oder durch Überführung in Antimon(III)oxid Sb_2O_3 . Verwendet wird Antimon(III)oxid in Farben, Klebstoffen, Kunststoffen, Legierungen, als Flammenhemmer und direkt als Antimon(III)sulfid Sb_2S_3 in photoelektrischen Geräten und in elektrophotographischen Aufnahmemedien.



Bismut tritt in Form von Mineralien, wie Bismutglanz Bi_2S_3 und Bismutocker Bi_2O_3 . Gewonnen wird es, im Fall von Bismutglanz, durch Überführung in der Oxid und anschließende Reduktion mit Kohlenstoff. Es wird auch als Nebenprodukt bei der Gewinnung von Pb, Cu, Sn, Ag und Au erhalten. Anwendung findet es in Legierungen z.B. mit Zinn, als Bismutoxidchlorid BiOCl in kosmetischen Produkten und Hochtemperatur Supraleitern, als Bismut(III)oxid in der Glas- und Keramikindustrie und elementar als Lötmaterialersatz für Blei.

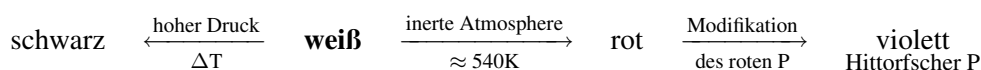
6.2 Über die Elemente

6.2.1 Stickstoff

Der Siedepunkt von Stickstoff liegt bei -200°C , der Schmelzpunkt bei -210°C . Es wird technisch durch fraktionierte Destillation von Luft gewonnen wobei Spuren von Argon und Sauerstoff entfernt werden. Letzterer durch Wasserstoff unter Verwendung von Platin als Katalysator. Bedingt durch die σ - und 2π -Bindungen ist Stickstoff sehr stabil. Als inert Gas reagiert es unter Standardbedingungen mit nur wenigen Elementen, wie Lithium. Durch Energiezufuhr in Form von Wärme geht es auch Verbindungen mit den Erdalkalimetallen, Al, Si, Ge und vielen d-Block Elementen. N_2 ist isoelektronisch zu CO , NO^+ und CN^- .

6.2.2 Phosphor

Phosphor tritt in vier nennenswerten Modifikationen auf. Hierzu zählen der weiße, schwarze, rote und Hittorfsche (violette) Phosphor. Seine Standardform ist der metastabile weiße Phosphor, der durch Henning Brand entdeckt wurde.



Entdeckt wurde Phosphor durch Henning Brand, einem Alchemisten auf der Suche nach dem Stein der Weisen, im Jahre 1669. Er dampfte goldgelben Harn bis zu Trockne ein, glühte ihn unter Ausschluß von Luft und erhielt als Produkt den im dunklen leuchtenden weißen Phosphor.

In Harn sind das Phosphorsalz Natriumammoniumhydrogenphosphat $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4$ sowie weitere organische Substanzen erhalten. Letztere wurden durch das Glühen in Kohlenstoff umgewandelt, der wiederum das Phosphorsalz zu elementarem Phosphor reduzierte. Heute wird dieser Vorgang, wie oben bereits beschrieben, vom Prinzip her in ähnlicher Form durchgeführt.

weißer Phosphor ist eine gelbliche, wachsweiße, toxische Substanz. Er tritt in Form von P_4 Tetraedern mit Bindungswinkeln von 60° auf. Bedingt durch diese hohe „Spannung“ ist weißer Phosphor sehr reaktiv und neigt an der Luft zur Selbstentzündung bei feiner Verteilung. An der Luft verbrennt weißer Phosphor zu P_4O_{10} . Er ist in Benzol, PCl_3 und CS_2 löslich, aber nicht in H_2O . Aus diesem

Grund wird weißer Phosphor in diesem Medium aufbewahrt. An feuchter Luft zeigt er das Verhalten, das als Chmiluminiszenz bekannt ist, und sich in diesem Fall durch grünliches Leuchten bemerkbar macht. Der Grund für dieses Leuchten ist die Bildung von P_4O_3 und Ozon O_3 . Das Reaktionsverhalten dieser Phosphorart sieht wie folgt aus:

Reagenz	Produkt
+ O_2	P_4O_{10}
+ wenig O_2	P_2O_6
+ X_2	PX_3 oder PX_5
+ HNO_3	H_3PO_4
+ $NaOH + H_2O$	$NaH_2PO_2 + PH_3$

roter Phosphor wird durch Erhitzen von weißem Phosphor unter Luftausschluss bei 540K und Iod I_2 als Katalysator gewonnen. Die Struktur dieser Modifikation ist ein unregelmäßiges, dreidimensionales Netzwerk, das durch die Temperatur und Dauer des Erhitzens beeinflusst wird. Im Gegensatz zu weißem Phosphor ist roter Phosphor ungiftig, luftstabil und erst ab über $300^\circ C$ entzündlich. In organischen Substanzen ist er unlöslich und reagiert mit Halogenen, Schwefel und Metallen, aber weniger heftig als seine weiße Variante. Anwendung findet er unter anderem in Streichholzköpfen.

Hittendorfscher Phosphor, auch violetter Phosphor genannt, ist eine Form des roten Phosphors und entsteht bei $550^\circ C$. Die Struktur ist eine komplizierte Schichtfolge aus ineinander verzahnten Ketten, von denen nicht miteinander verbundene Ketten zueinander parallel liegen. Die Ketten liegen im 90° Winkel zur nächsten Schicht².

schwarzer Phosphor ist die thermodynamisch stabile Modifikation des Phosphors. Sie entsteht bei Erhitzen von weißem Phosphor bei hohem Druck und besitzt eine rhombische Schichtstruktur aus Doppelschichten. Sie ist kinetisch inert, besitzt metallischen Glanz und ist ein Halbleiter. Durch Erhitzen auf über $550^\circ C$ wandelt sich schwarzer Phosphor in Hittendorfschen Phosphor um und selbst besitzt er noch zwei Hochdruckmodifikationen.

6.2.3 Arsen

Die stabile Modifikation ist das **graue Arsen**, das rhomboedrische Kristalle mit metallischem Glanz ausbildet. Diese Kristalle leiten Strom und bestehen aus gewellten Schichten. Über $616^\circ C$ geht die graue Form in **gelbes Arsen** über, dessen Dampf As_4 Tetraeder enthält, die bei plötzlichem Abschrecken und der damit verbundenen Kondensation auch im Festkörper erhalten bleiben. Die gelbe Form ist metastabil und in CS_2 löslich. Erfolgt die Kondensation des Arsendampfes nicht plötzlich, sondern an etwa $100^\circ - 300^\circ C$ warmen Flächen, so entsteht das amorphe **schwarze Arsen**, das nicht leitend, glasartig, hart und spröde ist und der Struktur vom rotem Phosphor entspricht. Die Umwandlung in die graue Modifikation erfolgt bei Erhitzen auf ca $250^\circ C$.

6.2.4 Antimon und Bismut

Antimon besitzt eine stabile graue und eine instabile schwarze Modifikation. Letztere entsteht durch Kondensation bei $0^\circ C$. Antimon bildet metallische, silberweiß glänzende und spröde Kristalle. Die graue Modifikation ist isotyp zu Arsen, die schwarze ähnelt rotem Phosphor.

²Eine gute Abbildung ist in [InChem]392 und [Holleman]730 zu finden.

Bismut ist metallisch, isotyp zu Arsen, besitzt einen schwachen rotstich, ist ansonsten silberglänzend weiß und ist ein sprödes Material. Es schmilzt unter Volumenabnahme.

6.3 Wasserstoffverbindungen

6.3.1 Hydride

Alle Elemente dieser Gruppe bilden Trihydride des Typs EH_3 . BiH_3 und SbH_3 sind thermisch instabil und die Stabilität nimmt generell in der Gruppe nach unten hin ab. Verbindungen des Typs EH_4^+ zersetzen sich in H_2O und nur NH_4^+ und PH_4^+ sind stabil. Die Darstellung der Trihydride erfolgt durch Reduktion mit naszierendem Wasserstoff oder durch Reduktion der Halogenide mit LiAlH_4 .

6.3.2 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

Stabile Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs sind in folgender Tabelle zusammengefasst. Die bekanntesten sind Ammoniak NH_3 , Hydrazin N_2H_4 , Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 und Hydroxylammon NH_2OH , welches ein Derivat des NH_3 ist.

NH₃	Ammoniak	Gewinnung durch HABER BOSCH Verfahren, farbloses, stechend riechendes Gas, bildet in flüssiger Form Wasserstoffbrückenbindungen aus.
MNH₂	Amide	Entstehung: $\text{NH}_3 + \text{M} \xrightarrow{\Delta}$
MNH	Imide	Entstehung $\text{MNH}_2 \xrightarrow{\Delta}$
MN	Nitride	Entstehung $\text{MNH} \xrightarrow{\Delta}$; Es bilden... – salzartige Nitride: Gruppe 1 & 2, Lanthanide, Actinide – kovalente Nitride: Gruppe 13 - 15 – metallische Nitride: Gruppe 4 - 8 M = Gruppe 1 & 2; in $\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NH}_3$
N₂H₄	Hydrazin	farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit, N—N Einfachbindungen mit sp^3 entsprechendem Bindungswinkel, nicht linear, sondern um 100° gegeneinander verdrehte N—N Bindung, steht im Gleichgewicht zwischen seinem Bild und Spiegelbild, schneller Wechsel zwischen beiden, Bindungsnenthalpie der N—N Bindung ist sehr schwach und daher zerfällt N_2H_4 leicht: $3 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow 4 \text{NH}_3 + \text{N}_2$ (Explosion), unbegrenzt mit H_2O mischbar und somit sicher verwahrbar (basische Lösungen), Anwendung als Raketentreibstoff, Santhese durch RASCHIG Verfahren.
HN₃	Stickstoffwasserstoffsäure	wasserfreie, farblose und explosive Flüssigkeit, die in wässrigen Lösungen mit Massenanteil $\leq 20\%$ gefahrlos handhabbar ist (schwach sauer), HN_3 ist ein starkes Oxidationsmittel. Darstellung: $\text{NaNH}_2 + \text{N}_2\text{O} \xrightarrow{190^\circ\text{C}} \text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{O}$; $\text{NaN}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \dots$ Salze = Azide mit N_3^- (Pseudohalogen). Schwermetallazide sind schwerlöslich und neigen leicht zur Explosion; Azide der Gruppen 1 & 2 lassen sich kontrolliert zersetzen. Azidion ist symmetrisch aufgebaut.

6.4 Binäre Verbindungen

Die Nitride wurden bereits in Abschnitt ?? behandelt.

Phosphide werden von den meisten Elementen mit Ausnahme von Hg, Pb, Sb, Bi, und Te gebildet. Die Phosphide der d-Block Elemente besitzen ähnliche Eigenschaften, wie die entsprechenden Nitride.

Phosphide der Gruppe 1 besitzen die Form M_3P und die der Gruppe M_3P_2 .

Arsenide, Antimonide und Bismutide bilden sich aus den Elementen.

6.5 Halogenide und Oxohalogenide

6.5.1 ... des Stickstoff

Stickstoff bildet nur Halogenide des Typs NX_3 , da bei NX_5 sterische Effekte zu groß sind. Die Reaktivität und die Neigung zur Explosion nimmt für X innerhalb der Gruppe nach unten zu. Wichtige Formen sind NCl_3 , NF_3 , N_2F_4 und N_2F_2 . NF_3 ist das stabilste Stickstoffhalogenid und wird durch Umsetzung von NH_3 mit Fluor unter Kupferkatalyse erhalten. Es zeigt kein Donorverhalten, was das Elektronenpaar anbelangt. NCl_3 ist hochexplosiv.

Oxohalogenide des Stickstoffs sind instabile Gase oder flüchtige, leicht hydrolysierende Flüssigkeiten des Typs XNO ($NO + X_2$) oder XNO_2 ($N_2O_4 + X_2$).

6.5.2 ... des Phosphor

Phosphor reagiert mit allen Halogenen unter Bildung von PX_3 , PX_5^3 und P_2X_4 . Die Beständigkeit der Verbindungen nimmt Richtung Iod ab. Die Synthese erfolgt in der Regel aus dem Elementen, wobei PF_3 durch Umsetzung von PCl_3 mit AsF_3 . Alle Halogenide werden durch H_2O hydrolysiert und die Trihalogenide sind giftige, farblose Gase.

Pentahalogenide

PF_5	starke LEWIS-Säure, Darstellung durch Umsetzung von PCl_5 mit AsF_5 . Hierbei entstehen Gemische aus $FClnF_{5-n}$, wobei die Elemente mit der höheren Elektronegativität die axialen Positionen in der geometrischen Anordnung einnehmen.
PCl_5	Chlorierungsmittel, wirkt als LEWIS-Säure, Darstellung durch Umsetzung von PCl_3 mit Cl_2 .

Trihalogenide

PX_3	Darstellung aus den Elementen. PF_3 ist nur durch Fluorierung von PCl_3 möglich. Hydrolysiert leicht zu Phosphonsäure H_2PHO_3 .
--------------------------	--

Oxohalogenide

$POCl_3$	Entsteht durch Umsetzung von PCl_3 mit O_2 .
----------------------------	--

6.5.3 ... des Arsen, Antimon und Bismut

Arsen verhält sich analog zu Phosphor, was die Bildung von Halogeniden anbelangt. Von Antimon existieren nur die tri- und Pentahalogenide und bei Bismut sind von den Pentahalogeniden nur BIF_5 bekannt.

6.6 Oxide und Sauerstoffsäuren

6.6.1 ... des Stickstoff

Die wichtigsten Stickstoffoxide und Säuren sind in folgenden Tabellen zusammengefasst.

³ PI_5 existiert aus sterischen Gründen nicht.

Oxide

N₂O	Distickstoffoxid (Lachgas) farbloses, giftiges, in H ₂ O unter Bildung einer neutralen Lösung lösliches Gas Darstellung: $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{450-520\text{K}} \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$
NO	Stickstoffmonoxid farbloses, bis 1270K stabiles Gas. NO ist ein Radikal, dimerisiert allerdings nicht. Es ist wichtig für die HNO ₃ Herstellung und entsteht bei der Rinprobe ⁴ . Die Salze zersetzen sich in H ₂ O unter Bildung von HNO ₂ . NO ⁺ ist als Nitrosyl Kation und NO ⁻ als Nitroxy Kation bekannt. Darstellung: $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \xrightarrow[\text{Kat. Pt}]{1300\text{K}} 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$
N₂O₃	Stickstoff(III)oxid Darstellung: $2 \text{NO} + \text{N}_2\text{O}_4 \rightleftharpoons 2 \text{N}_2\text{O}_3$ blaue Flüssigkeit, Zersetzung über 195K, ist das saure Anhydrid der salpetrigen Säure HNO ₂ . $\text{N}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{HNO}_2$
N₂O₄ und NO₂	Stickstoff(IV)oxid und Stickstoffdioxid N ₂ O ₄ und NO ₂ stehen im Gleichgewicht miteinander. N ₂ O ₄ ist ein farbloser Feststoff, NO ₂ ein braunes Gas. Beide lassen sich in eine gelbe Flüssigkeit umwandeln. N ₂ O ₄ ist ein starkes Oxidationsmittel. Beide Substanzen reagieren mit H ₂ O zu HNO ₃ und HNO ₂ . NO ₂ kann leicht zu NO ₂ ⁺ (Nitrylkation, Nitroniumion) oxidiert oder zu NO ₂ ⁻ reduziert werden.
N₂O₅	Stickstoff(IV)oxid ist das Anhydrid der HNO ₃ , bildet farblose Kristalle, zerfällt >273K langsam in N ₂ O ₄ und O ₂ . N ₂ O ₅ besteht aus [NO ₂] ⁺ und [NO ₃] ⁻ . Darstellung: $2 \text{HNO}_3 \xrightarrow[\text{Dehydrierungsmittel}]{\text{P}_2\text{O}_5} \text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$
NH₂OH	Hydroxylamin ist formal das Hydroxyderivat des NH ₃ , bildet farblose Kristalle, sich bei Raumtemperatur langsam zersetzen, zerfällt bei T > 100°C explosionsartig in NH ₃ , N ₂ und H ₂ O, ist eine schwächere Base als NH ₃ , disproportioniert in saurer Lösung zu NH ₃ und N ₂ O, in alkalischer Lösung zu NH ₃ und N ₂ . Es ist ein starkes Reduktionsmittel und wird dabei selbst zu N ₂ reduziert. Mit anderen Oxidationsmitteln bildet es N ₂ O und NO. Beständiger als NH ₂ OH sind die Salze. Darstellung: Stickstoffmonoxid Reduktionsverfahren: $2 \text{NO} + 3 \text{H}_2 + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow [\text{NH}_3\text{OH}]_2\text{SO}_4$. Verwendung: 98% werden zur Herstellung von Caprolactam verwendet, welches selbst weiter zu Polyamiden verarbeitet werden.

Sauerstoffsäuren

HNO₃	Salpetersäure Darstellung: Einleiten von N ₂ O ₄ in H ₂ O unter Einwirkung von O ₂ bei 25 - 35°C und 3 - 10 bar. in wasserfreier Form farblose Flüssigkeit. Zersetzung bei erwärmen und oder Lichteinwirkung unter Bildung von NO ₂ , welches sich teilweise löst und für eine gelbe Färbung sorgt. Konzentrierte HNO ₃ ist ca 65%ig. In rauchender HNO ₃ ist im Überschuß NO ₂ gelöst. HNO ₃ ist ein starkes Oxidationsmittel, das fast alle Metalle löst. HNO ₃ besitzt 2 und NO ₃ ⁻ 3 mesomere Grenzstrukturen. Aus diesem Grund ist das Salz der Säure NO ₃ ⁻ stabiler als die Säure selbst. Die Mischung HCl + HNO ₃ im Verhältnis 3:1 wird Königswasser genannt und löst bis auf Nb, Ta und W fast alles. Die Mischung HNO ₃ + H ₂ SO ₄ wird Nitriersäure genannt. Die Nitrate sind leicht in H ₂ O löslich. Alkalimetallnitrate bilden Nitride und MnO ₂ , Schwermetallnitrate bilden NO ₂ und Metalloxide. Die Nitride sind in H ₂ O löslich.
HNO₂	Salpetrige Säure

⁴Die Ringprobe wird als Nitratnachweis eingesetzt. Es wird eine Eisenlösung und eine Säure zugegeben. Das entstehende NO bildet einen braunen Komplex [Fe(NO)(H₂O)₅]⁺.
 $\text{NO}_3^- + 3 \text{Fe}^{2+} + 4 \text{H}^+ \longrightarrow \text{NO} + 3 \text{Fe}^{3+} + 2 \text{H}_2\text{O}$

ist in Reinform nicht darstellbar, da die schnelle disproportionierung zu HNO_3 , NO und H_2O stattfindet. Sie wird daher als verdünnte Lösung gehandhabt und wirkt je nach Reaktionspartner als Oxidations- oder Reduktionsmittel. Strukturell existieren sowohl cis als auch trans Isomere.

Die Salze sind die Nitride mit dem nitrition NO_2^- , das isoelektronisch zu Ozon O_3 ist. Es ist mesomeriestabilisiert. Ihre Darstellung erfolgt über die thermische Zersetzung von Salpeter KNO_3 oder durch Umsetzung von NO , NO_2 und NaOH . Anwendung finden die Nitride als Komplexligand, als NaNO_2 als Konservierungsmittel in Lebensmitteln⁵.

 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ **Hyposalpetrige Säure**

besteht aus weißen Kristallblättchen, die leicht explodieren. Das formale Anhydrid ist N_2O , aber weder Säure noch Salz lassen sich daraus herstellen. Die wässrige Lösung ist schwach sauer und zerfällt leicht: $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{N}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$

Die Salze HN_2O_2^- und $\text{N}_2\text{O}_2^{2-}$ sind leicht zersetzlich und reagieren als wässrige Lösungen alkalisch und sind reduzierend.

6.6.2 ... des Phosphor

Die wichtigsten Oxide des Phosphors sind das Phosphor(III)oxid P_4O_6 , das Phosphor(V)oxid P_4O_{10} und die Phosphor(III, IV)oxide. Sie sind im Gegensatz zu den Stickstoffoxiden exotherme Verbindungen. Grundlegende Eigenschaften werden in folgender Tabelle kurz zusammengefasst:

Oxide

P_4O_6	Phosphor(III)oxid Darstellung: stöchiometrische Umsetzung der Elemente giftige, wachsweiche Substanz, die molekular eine Art Käfigstruktur ⁶ aufweist. Bei Raumtemperatur ist die Verbindung beständig, bildet aber bei $T > 70^\circ\text{C}$ P_4O_{10} . In <i>kalt</i> em H_2O bildet sich Phosphonsäure H_2PHO_3 . P_4O_6 ist das Anhydrid der Phosphonsäure. In <i>heiß</i> em H_2O bilden sich P , PH_3 und H_3PO_4 .
P_4O_{10}	Phosphor(V)oxid Darstellung: Verbrennung von Phosphor in einem Sauerstoffüberschuß weißes, geruchloses Pulver, molekulare Käfigstruktur ⁷ . Es reagiert heftig mit H_2O zu Phosphorsäure H_3PO_4 wirkt als wasserentziehende Substanz, zerfließt an der Luft zu einem Gemisch aus Phosphorsäuren, ist kein Oxidationsmittel im Vergleich zu N_2O_5 . Das Erhitzen in einem abgeschlossenen System führt zur Polymerisation unter Bildung von Schichten und Raumnetzen. In der Schichtstruktur ist jedes P-Atom durch drei Sauerstoffbrücken mit anderen P-Atomen verbunden und an jedem P-Atom ist ein Sauerstoffatom mit einer Doppelbindung gebunden.
versch.	Phosphor(III,IV)oxide Vertreter sind P_4O_7 , P_4O_8 und P_4O_9 . Sie bilden sich durch kontrollierte Oxidation, durch thermische Disproportionierung von P_4O_6 oder durch Reduktion von P_4O_{10} mit rotem Phosphor. Die Strukturen ähneln der von P_4O_{10} , wenn einige O-Atome entfernt werden.

Die Sauerstoffsäuren neigen zur Isomerisation. die $-\text{POH}$ Gruppe steht im Gleichgewicht mit der $-\text{HP}=\text{O}$ Gruppe. Phosphor ist in Phosphorsäure tetraedrisch koordiniert und die sauren Eigenschaften der Säuren stammt von der $-\text{OH}$ Gruppe. P-H Gruppen protolysieren in H_2O nicht. Aus diesem Grund ist H_3PO_4 in wässrigem Medium auch nur eine zweibasige Säure und eine ztreffendere Schreibweise ist H_2PHO_3 . Das Redoxverhalten⁸ sieht wie Folgt aus. In saurem medium wirken die Säuren stärker oxidierend und in alkalischem Medium stärker reduzierend. Phosphor ist hierbei immer das stärkste Oxidationsmittel und disproportioniert bei jedem pH. Phosphorsäuren und saure Phosphate kondensieren

⁵Natriumpökelsalz NaNO_2 ist in größeren Mengen giftig.

⁶Ausgehend vom P_4 -Tetraeder werden die P-O-P Bindungen ersetzt, um die Struktur zu erhalten. Die Bodenfläche ist sesselförmig.

⁷Ausgehend vom P_4 -Tetraeder ist jedes Phosphoratom tetraedrisch von Sauerstoff umgeben, von denen eins über eine Doppelbindung mit dem P-Atom verbunden ist. Die Bodenfläche ist sesselförmig.

⁸siehe auch [?]487

leicht mit PO_4^{2-} als Endgruppe, PO_4^- als Kettenglied und PO_4 als Verzweigungsgruppe. Es existieren folgende Varianten:

Name	Gruppenteile
Polyphosphate	Endgruppen, Kettenglieder
Metaphospahte	ringförmig, daher nur Kettenglieder
Ultrapospahte	Entgruppe, Kettenglieder und Verzweigungsgruppen.

Die Säuren des Phosphors werden wiederum kurz in nachfolgender Tabelle zusammengefasst:

Phosphorsäuren

H₃PO₄	<p>(Ortho)Phosphorsäure farlose, gut lösliche Kristalle; konzentrierte Lösungen sind sirupartig. H₃PO₄ ist eine dreibasige Säure, die in wässrigem Medium nur zwei Protolysestufen durchläuft. Sie besitzt ein breites Salz-bildungsverhalten (s.u.) Anwendung: Als säuernder Zusatz in Getränken, zur Zinkphospholierung (= Korrosionsschutz von Stählen), als Calciumhydrogenphosphat CaHPO₄ als Düngemittel, in Zahncreme und in Backpulver. Als Natriumhydrogenphosphat Na₂HPO₄ in Lebensmitteln. Darstellung: aus natürlich vorkommenden Calciumphosphaten durch Aufschluß mit verdünnter H₂SO₄ oder über die Hydrolyse von P₄O₁₀.</p>
H₄P₂O₇	<p>Diphosphorsäure Darstellung durch intermolekulare Kondensation: $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow[\text{- H}_2\text{O}]{\text{T} > 200^\circ\text{C}}$ H₄P₂O₇ + Polyphosphorsäuren. Reindarstellung durch Wasserstoffionenaustauscher aus Na₄P₂O₇ in wasserfreier Form farblos und glasig, mit H₂O leicht Hydrolyse zu H₃PO₄. Stärkere Säure als H₃PO₄, vierprotonige Säure.</p>
HPH₂O₂	<p>Phosphinsäure Entsteht durch Disproportionierung von P₄ in H₂O. Mittelstarke, einbasige Säure, stärkeres Red-mittel als H₂PHO₃.</p>
H₂PHO₃	<p>Phosphonsäure Darstellung durch Hydrolyse von PCl₃. Zweibasige Säure, die starke Reduktionswirkung besitzt,</p>
—	<p>Poly- und Metaphosphorsäuren Darstellung: $\text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\text{T} > 300^\circ\text{C}}$ Poly- und Metaphosphate entstehen durch Erhitzen von primären Phosphaten. Sie sind wachakti-ve Substanzen. Niedere Polyphospahte werden als Wasserenthärter wegen der Komplexbildung mit Ca²⁺ eingesetzt.</p>
—	<p>Peroxophosphorsäuren Sind unbeständige Säuren, die leicht in H₃PO₄ und Sauerstoff zerfallen.</p>

Phosphate

Formel	Art	Name
EH ₂ PO ₄	primäre Phospahte	Dihydrogenphosphat
E ₂ HPO ₄	sekundäre Phospahte	Hydrogenphosphat
E ₃ HPO ₄	tertiäre Phospahte	Orthophosphat

6.6.3 ... des Arsen

Arsen(III) Verbindungen sind unter anderem das Arsenik As₂O₃ und die arsenige Säure H₃AsO₃. Alle Verbindungen sind hochtoxisch. As₂O₃ entsteht durch Verbrennen von Arsen an der Luft oder technisch durch das Rösten von arsenhaltigen Erzen. Es kommt in zwei Modifikationen vor. Es löst

sich mäßig in H_2O unter Bildung von H_3AsO_3 . Diese ist eine schwache dreiprotonige Säure, deren Salze die Arsenite sind. Sie lässt sich nicht isolieren und wirkt leicht reduzierbar.

Eine Arsen(V) Verbindung ist unter anderem die Arsensäure H_3AsO_4 , die durch Oxidation von Arsen oder As_2O_3 mit konzentrierter HNO_3 entsteht. Sie ist eine dreibasige, mittelstarke Säure, deren Salze die Arsenate sind. Sie ist, im Gegensatz zu H_3PO_4 , eine oxidierende Säure, da die Stabilität Oxidationsstufe +3 n der Gruppe 15 nach unten hin zunimmt. Das entwässern der Arsensäure führt zu Arsen(V)oxid As_2O_5 .

6.6.4 ... des Antimon

Das Oxid des Antimon Sb_2O_3 entsteht durch Verbrennen von Antimon an der Luft. Seine kubische Modifikation ist analog zu der des Arsens und die rhombische besteht aus Ketten, Es ist amphoter. Es bildet mit starken Basen Antimonite des Typs M(I)SbO_2 und mit starken Säuren Antimon(III)salze. Antimonsäure $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ entsteht durch Hydrolyse von Antimon(V)chlorid SbCl_5 oder Oxidation von Antimon mit HNO_3 . Das Entwässern liefert Sb_2O_5 .

6.6.5 ... des Bismut

Das Bismut(III)oxid wird aus Bismutsalzlösungen als $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ gefällt und durch Erhitzen erhalten. Es ist ein basisches Oxid, in Basen unlöslich und bildet mit Säuren Salze.

6.7 Sulfide

Stickstoffsulfide sind unter anderem S_2N_2 , S_4N_4 und das polymere $(\text{SN})_n$. Die Stickstoff-Schwefel-Bindung ist kovalent. S_4N_4 ist eine orangefarbene, wasserunlösliche, bei Schlag oder Hitze explodierende Substanz, die sehr reaktionsfähig ist. Sie neigt mit LEWIS-Säure zur Adduktbildung und mit naszierendem Wasserstoff zur Ausbildung von $\text{S}_4(\text{NH})_4$. Die Darstellung erfolgt durch Lösen von Schwefel in flüssigem NH_3 . Die Struktur ist ein Käfig⁹ mit gleich großen N-S Abständen und delokalisierten π -Bindungen. Polyschwefel-polynitrid $(\text{SN})_n$ ist eine bronzefarbene Substanz, die aus gewinkelte Ketten besteht und entlang der Ketten elektrische Leitfähigkeit aufweist.

Phosphor bildet die Sulfide P_4S_n ($n = 3-10$). Es sind thermisch beständige Verbindungen, die aus Schmelzen von Elementen in der Regel darstellbar sind. Die Struktur ist von P_4 -Tetraedern abgeleitet.

Arsensulfide sind vom Typ As_4S_n ($n = 3-6, 10$). In der Natur kommen As_4S_4 (Realgar) und As_2S_3 (Auripigment) vor. Die Struktur ist von As_4 -Tetraedern abgeleitet. Das amorphe, gelbe AsS_3 entsteht durch Einleiten von Schwefelwasserstoff H_2S in salzsaure Arsenlösungen. In Ammonium- und Alkalimetallsulfidlösungen löst sich das sauer reagierende As_2S_3 unter Bildung von Thioarsenti AsS_3^{3-} . Durch Ammoniumpolysulfidlösung $(\text{NH}_4)_2\text{S}_x$ wird Arsen(III) zu Arsen(V) oxidiert und es entsteht Thioarsenart AsS_4^{3-} .

⁹Vorstellbar ist die Struktur als genkichtiges Blatt Papier. An den Ecken sitzen Stickstoffatomen und am Knick liegen zwei Schwefelatome gegenüber. Über den beiden Sauerstoffatomen entlang der kurzen Papierseite sind sie mit einem Schwefelatom verbunden.

Antimon bildet Antimon(III) und Antimon(V)sulfide aus. Sb_2S_3 reagiert sauer und fällt aus angesäuerten Antimon(III)lösungen mit H_2S als orangeroter Niederschlag aus. In Ammoniumsulfidlösung löst es sich als Thioantimonit SbS_3^{3-} und in Ammoniumpolysulfidlösungen als Thioantimonat SbS_4^{3-} . Sb_2S_5 ist orangerot und wird in Streichholzköpfen verwendet.

Bismutsulfid Bi_2S_3 entsteht ebenfalls durch Fällung mit H_2S und ist von dunkelbrauner Farbe. Es reagiert neutral und nicht mit Alkalimetallsulfidlösungen.

6.8 Phosphor - Stickstoff Verbindungen

Verbindungen von Phosphor und Stickstoff sind zum Beispiel das $\text{H}_{10}\text{P}_4\text{N}_{10}$, das analog zum P_4O_{10} aufgebaut ist, wobei die P–N Abstände kürzer als die P–N–P Brücken sind. Es besteht eine strukturchemische Ähnlichkeit der Phosphor(V)nitride mit den Silicaten.

Phosphazene sind Verbindungen, die die Struktureinheit $\text{—N=P(3— Bindungen)}$ enthalten. Cyclophosphazene sind von der Struktur $(\text{NPCl}_2)_n$ ($n = 3 - 8$) und entstehen in Autoklaven aus PCl_5 und NH_4Cl . Sie sind bei Raumtemperatur cyclische oder kettenförmige Moleküle. Die kettenförmigen Vertreter sind spiralisierte Ketten mit n bis zu 15000. Diese sind hydrolyseempfindlich, können aber durch Substitution der Cl-Gruppen in ihren Eigenschaften verändert werden. Ein Beispiel für die cyclischen Vertreter ist das Phosphornitridchlorid $(\text{NPCl}_2)_n$, welches ein Sechsring mit delokalisiertem π -Elektronensystem und dem Benzol ähnlich ist. Der Unterschied besteht darin, dass an jedes Phosphoratom im Ring zwei Chlor-Atome gebunden sind.

7 Gruppe 16: Die Chalkogene

Die Elemente der 16. Gruppe des Periodensystems werden gemeinhin auch als *Chalkogene* bezeichnet und zu ihnen zählen die Elemente Sauerstoff (O), Schwefel (S), Selen (Se), Tellur (Te) und Polonium (Po). Das schwerste Element der Gruppe - Polonium - ist radioaktiv ($t_{1/2}$) und wird daher im Folgenden nicht weiter behandelt. Auch in dieser Gruppe erfolgt ein Übergang von Nichtmetallen (O, S) über Halbmetall (Se, Te) zu Metall (Po). Die Valenzorbitalkonfiguration der Elemente ist s^2p^4 und ihre Oxidationsstufen sind in der Regel, von Sauerstoff abgesehen, +4 und +6, wobei die Beständigkeit von +6 innerhalb der Gruppe nach unten hin abnimmt. Als elektronegativstes Element nach Fluor nimmt Sauerstoff in der Gruppe eine Sonderstellung aus. Es kommt in den Oxidationsstufen -2 (Oxide) und -1 (Peroxide) vor. Der saure Charakter der Dioxide¹ EO_2 nimmt mit steigender Ordnungszahl in der Gruppe zu und das saure Verhalten der trioxide EO_3 nimmt in gleicher Richtung ab.

7.1 Auftreten, Gewinnung und Verwendung

Sauerstoff macht 21% der Erdatmosphäre und 47% der Erdkruste aus. Es wird in der Regel durch die fraktionierte Destillation von Luft (LINDE Verfahren) gewonnen und in reiner Form durch Elektrolyse von Kalilauge. Die Anwendungsmöglichkeiten von Sauerstoff sind zu vielfältig um Sie hier aufzuzählen.

Schwefel tritt weiter verbreitet in natürlichen Lagerstätten auf. Wichtige Mineralien sind Pyrit FeS , Zinkblende ZnS , Bleiglanz PbS , Zinnober HgS , Schwerspat $BaSO_4$, Gips $CaSO_4 \cdot 2 H_2O$ und Anhydrit² $CaSO_4$. Gewonnen wurde Schwefel früher über den FRASCH Prozess, der aus Gründen des Umweltschutzes heute nicht mehr eingesetzt wird. Die primäre Quelle ist heute die Extraktion des Schwefels aus Petroleum und natürlichen Gase, die Schwefelwasserstoff beinhalten. Dieser wird mit Sauerstoff und den Katalysatoren Kohlenstoff und Aluminium umgesetzt um Schwefel zu erhalten. Zudem fällt Schwefel auch als Nebenprodukt bei der Herstellung von Schwefelsäure an. Die Anwendung von Schwefel ist z.B. als Schwefelsäure H_2SO_4 , in landwirtschaftlichen Chemikalien (z.B. als Teil von Superphosphaten), beim vulkanisieren von Kautschuk, bei der Herstellung des Lösungsmittels Kohlenstoffdisulfid CS_2 und bei der Farbstoffsynthese (z.B. Zinnober).

Selen und Tellur sind beide relativ selten, was ihre Mineralien anbelangt. Sie treten als Selenide und Telluride in sulfidischen Erzen auf und fallen als Nebenprodukt bei der Aufbereitung dieser Erze an.

Die Anwendung von Selen ist unter anderem in photoelektrischen Zellen, in Photokopierern in der Glasindustrie zur Verhinderung der grünen Glasfarbe und als rotes Pigment in Gläsern und Kosmetikartikeln (CdS_xSe_{1-x}).

¹Im Folgenden wird für Metalle weiterhin das Symbol M, für die Halogene weiterhin X und für Elemente der Gruppe das Symbol E verwendet, es sei denn das verwendete Symbol wurde innerhalb des Textes definiert. Bei den Halogenen ist Astat ausgeschlossen

²Anhydrit der Name des Minerals. Er ist nicht mit z.B. Anhydriden von Säuren zu verwechseln.

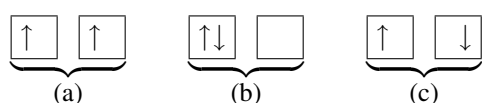
Tellur wird als Stahlzusatz verwendet (Menge $\leq 0,1\%$) um kohlenstoffarmen Stahl zu produzieren. Auch als Katalysator findet Tellur Anwendung.

7.2 Über die Elemente

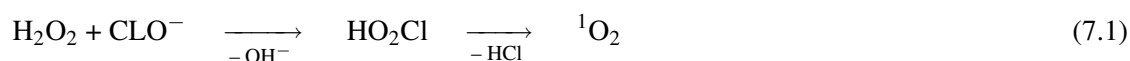
7.2.1 Sauerstoff

Sauerstoff tritt in den Formen Disauerstoff O_2 (auch Tripletsauerstoff 3O_2 genannt), Ozon O_3 und Singuletsauerstoff 1O_2 auf.

Der Singuletsauerstoff 1O_2 ist eine kurzlebige, angeregte Sonderform des normalen Tripletsauerstoffs. Bei letzterem sind im antibindenden π^* die Elektronen mit parallel Spin in auf zwei Orbitale verteilt (a). Der Singuletsauerstoff besitzt nunmehr zwei angeregte Zustände, in denen sich die Elektronen entweder gepaart in einem Orital (b) oder mit antiparallem Spin in zwei verschiedenen Orbitalen (c) aufhalten.



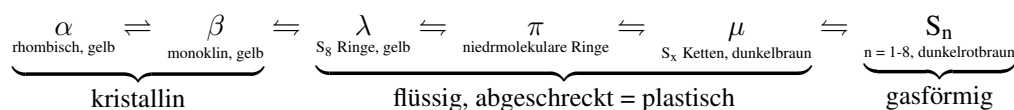
Singuletsauerstoff ist diamagnetisch und reaktionsfähiger als normaler Sauerstoff. Er wird durch Abspaltung von Sauerstoff aus Peroxiden gewonnen (7.1) und emittiert beim Übergang zu Tripletsauerstoff Energie in Form von rotem Licht.



Ozon O_3 besitzt einen charakteristischen Geruch, ist von blasblauer Farbe und in höheren Konzentrationen giftig. Es kommt in den höheren Schichten der Erdatmosphäre vor und wirkt dort als Schutz gegen die Sonnenstrahlung. In seinem kondensierten Zustand erscheint Ozon schwarz und ist diamagnetisch. Es besteht in gasförmigem Zustand aus gewinkelten Molekülen mit einer delokalisierten π -Bindung. In seiner flüssigen Form ist reines Ozon explosiv. Es wirkt als starkes Oxidationsmittel und ist fast so stark wie atomarer Sauerstoff. Es entsteht durch stille Entladung von O_2 und bei elektrolytisch gebildetem O_2 . Bei letzterem entsteht zunächst atomarer Sauerstoff, was die Bildung von Ozon möglich macht.

7.2.2 Schwefel

Schwefel besitzt eine hohe Affinität Ketten und Ringe zu bilden und die stabilste Form sind die S_8 Ringe, die nur Einfachbindungen enthalten. Es tritt in einer Vielzahl von Modifikationen auf:

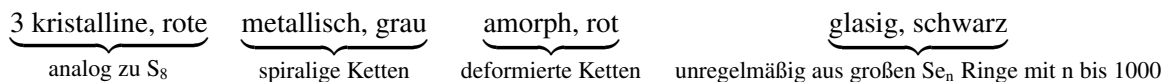


Cyclooctaschwefel S_8 ist bei Raumtemperatur wenig reaktiv und reagiert bei diesen Bedingungen nur mit Fluor F_2 und Quecksilber Hg . Bei hohen Temperaturen hingegen geht es viele Reaktionen mit Metallen und Nichtmetallen an. Es ist inert gegenüber H_2O und nichtoxidierenden Säuren.

Als Polyschwefel S_n können Verbindungen mit $n = 6, 7, 9 - 13, 15, 18, 20$ hergestellt werden, von denen S_7 das reaktivste ist.

7.2.3 Selen und Tellur

Selen tritt in 6 verschiedenen Modifikationen auf:



Tellur hat die Struktur von grauem Selen. Graues Selen und Tellur sind Halbleiter und bilden untereinander eine Reihe von Mischkristallen.

7.3 Chemie des Sauerstoffs

Entgegen den vorausgegangenen Kapiteln wird der Sauerstoff, da er sich stark von der Chemie der übrigen Elemente abhebt, separat behandelt, was seine Hydride, Oxidionen und Peroxosäuren angeht.

7.3.1 Allgemeines Reaktionsverhalten

Sauerstoff geht mit allen Elementen mit Ausnahme der leichten Edelgase Verbindungen ein, in denen es Oxidationsstufen von $+\frac{1}{2}$, über $-\frac{1}{2}$, -1 bis hin zur häufigsten Stufe -2 einnimmt. Es ist das elektronegativste Element mit Fluor und nur in Sauerstofffluoriden ist die Oxidationsstufe $+\frac{1}{2}$ üblich.

7.3.2 Hydride

Wichtige Hydride sind Dihydrogenmonoxid, auch unter dem Namen Wasser bekannt, und Wasserstoffperoxid.

Dihydrogenmonoxid H₂O tritt in gewinkelter Form auf, bei der das Sauerstoffatom als sp³ hybridisiert angesehen werden kann. Es ist in der Lage Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden, wodurch der reaktive hohe Schmelz- und Siedepunkt rührt. Wasser ist eine sehr stabile Verbindung, die eine Autprotolyse durchläuft.

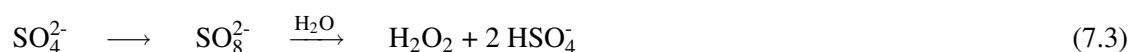


Es sind sieben kristalline Formen bekannt, von denen Eis die bekannteste ist. In **Eis** ist jedes H₂O Molekül tetraedrisch korridiniert. Jedes O bindet kovalent zwei Wasserstoffatome und über Wasserstoffbrückenbindungen weitere zwei. Die Dichte von Eis ist etwa 0,93 g/cm³ und steigt beim Zusammenbrechen des Gitters, um bei 4°C ihr Maximum von 1 g/cm³ zu erreichen. Aus diesem Grund schwimmt Eis auf Wasser und Seen frieren nicht vollständig ein. Beim Gefrieren dehnt sich H₂O um etwa 9% aus.

Wasserstoffperoxid H₂O₂ ist eine sirupartige Flüssigkeit, in der die H₂O₂ Moleküle in verdrehter Form vorliegen. Die Sauerstoffatome liegen in einer Ebene, ein Wasserstoffatom um Winkel von 95° dazu ebenfalls in der Ebene und ein weiteres Wasserstoffatom steht im Winkel von 111° auf der Ebene. Wasserstoffperoxid fungiert als schwache Säure und als Oxidationsmittel. Gegenüber starken Oxidationsmitteln verhält es sich reduzierend. Gewonnen wird H₂O₂ durch elektrolytische Oxidation von Sulfaten (7.3) oder durch das Anthrachinonverfahren. Hierbei wird Anthrachinon³ mit Sauerstoff unter

³Die Struktur von Anthrachinon ist in [Riedel]436 zu finden. Es sind drei seitenverbundene Benzolringe. Am mittleren Ring sind an den freien C-Gruppen zwei -OH Gruppen befestigt. Am rechten Ring in para-Stellung eine Ethylgruppe.

Wasserstoff und Platinkatalyse umgesetzt und H_2O_2 erhalten.



7.3.3 Oxidionen

Wichtige Verbindungen, die Oxidionen sindhalten sind Peroxide (Peroxidion O_2^{2-}), Hyperoxide (Hyperoxidion O_2^-), Ozonide (Ozonidion O_3^-) und Dioxygenylverbindungen (mit O_2^+).

Peroxide	enthalten in der Regel Peroxo-Brücken ($-\text{O}-\text{O}-$) und Sauerstoff in der Oxidationsstufe -1. Sie reagieren mit H_2O zu Wasserstoffperoxid H_2O_2 unter Bildung alkalischer Lösungen. Ionische Peroxide sind formal Salze des H_2O_2 .
Hyperoxide	enthalten Sauerstoff in der Oxidationsstufe $-\frac{1}{2}$. Sie disproportionieren in H_2O zu Sauerstoff O_2 und Wasserstoffperoxid H_2O_2 .
Ozonide	entstehen durch Einwirkung von Ozon O_3 auf Metallhydroxide MOH ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$) und enthalten Sauerstoff in der Oxidationsstufe $\frac{1}{3}$.
Dioxygenylverbindungen	enthalten Sauerstoff in der Oxidationsstufe $+\frac{1}{2}$ und bilden sich daher nur mit Partnern, die eine hohe Elektronenaffinität besitzen. Bekannte Verbindungen enthalten daher Fluor.
Bindungsstärke:	$\text{O}_2^+ > \text{O}_3^- > \text{O}_2^- > \text{O}_2^{2-}$

7.3.4 Peroxosäure

Peroxosäuren, wie Peroxoschwefelsäure H_2SO_4 und Peroxophosphorsäure H_3PO_4 , werden durch Umsetzung von ROH mit Wasserstoffperoxid erhalten, indem eine nucleophile Substitution der $-\text{OH}$ Gruppe durch eine $-\text{OOH}$ Gruppe.



$\text{R} = \text{Acylrest}$, wie Cl , ClO_2 , SO_3H , NO_2 , ...

7.3.5 Autoxidation

Sauerstoff setzt sich in gasförmigem Zustand häufig schon unter Standardbedingungen mit oxidierbaren Stoffen um. Beispiele hierfür sind das Rosten von Eisen, das Anlaufen von Metallen und das Vermordern von Holz. Dieses Verhalten wird *stille Oxidation* oder auch Autooxidation genannt. Der Prozess wird durch flüssigen Sauerstoff noch beschleunigt. Grund hierfür ist (vermutlich) die Tatsache, dass Sauerstoff ein Diradikal ist.

7.4 Chemie des Schwefel, Selen und Tellur

Die Chemie der übrigen Elemente unterscheidet sich auf Grund der Elektronegativitätsdifferenz und der höheren Oxidationszahlen von der des Sauerstoffs.

7.4.1 Hydride und Wasserstoffverbindungen

Alle Elemente bilden flüchtige Hydride, die farblose, sehr giftige und übelriechende Gase sind.

	systematisch	allgemein	Eigenschaften
H ₂ S	Monosulfan	Schwefelwasserstoff	verbrennt mit blauer Flamme, a.d. Luft beständig, löst sich gut in H ₂ O unter Bildung einer zweibasigen Säure, reduzierende Wirkung auf Cl ₂ und H ₂ SO ₄
H ₂ Se	Monoselan	Selenwasserstoff	endotherme, wenig beständige Verbindung, a.d. Oxidation zu Se + H ₂ O, in H ₂ O schwache zweibasige Säure
H ₂ Te	Monotellan	Tellurwasserstoff	wie H ₂ Se

Die Darstellung von H₂S und H₂Se erfolgt aus den Elementen. Die endotherme Verbindung H₂Te hingegen durch Zersetzung ionischer Telluride wie Al₂Te₃. Diese Methode ist auch für erstgenannten Hydride möglich. Die Säurestärke der wässrigen Lösungen nimmt innerhalb der Gruppe mit steigender Ordnungszahl zu und S²⁻ ist eine starke Anionenbase.

7.4.2 Oxide und Sauerstoffsäuren des Schwefels

In seinen Oxide tritt Schwefel in den Oxidationsstufen +6, +4, +2 und < +1 auf. Die wichtigsten und stabilsten Oxide sind Schwefeldioxid SO₂ und Schwefeltrioxid SO₃.

SO₂	Schwefeldioxid farbloses, stechend riechendes Gas mit korrodierender Wirkung. In H ₂ O bilden sich schwach saure und reduzierende Lösungen. Anwendung als Desinfektionsmittel (z.B. ausschweifen von Weinfässern) und als Edukt zur H ₂ SO ₄ Herstellung Darstellung: Verbrennung von Schwefel mit Sauerstoff.
SO₃	Schwefeltrioxid nur im Gaszustand monomer: 3 SO ₃ ⇌ S ₃ O ₉ . Trigonal planar mit 3 σ Bindungen durch sp ² -Orbitale und π Bindungen durch Mehrzentren-π-Bindung. Sehr reaktives, starkes Oxidationsmittel. Anhydrid der Schwefelsäure

Die Sauerstoffsäuren des Schwefels besitzen die Form H₂SO_n und H₂S₂O_n. Letztere werden Thissäuren genannt. Isolierbar sind: Schwefelsäure H₂SO₄, Dischwefelsäure H₂S₂O₇, Peroxoschwefelsäure H₂SO₅, Peroxidischwefelsäure H₂S₂O₈ und Thischwefelsäure H₂SO₂O₃. Bis aus H₂SO₅ sind alle genannten Säuren zweibasig. Die Oxidationsstärke der Säuren wächst mit der Anzahl der Sauerstoffatome und bei gleicher Oxidationsstufe sind Dischwefelsäuren stärker als Monoschwefelsäuren. In saurer Lösung ist ihr Oxidationsvermögen, in basischer Lösung ihr Reduktionsvermögen am größten.

Verb.	Eigenschaften
H₂SO₄	Schwefelsäure Darstellung: Kontaktverfahren (siehe 10.6) Salze: Hydrogensulfate HSO ₄ ⁻ und Sulfat SO ₄ ²⁻ reine H ₂ SO ₄ ist eine farblose, ölige Flüssigkeit, die handelsüblich mit 98% Massenanteil verkauft wird. H ₂ SO ₄ mit einem Überschuß SO ₃ wird Oleum genannt. Konzentrierte H ₂ SO ₄ wirkt oxidieren, löst in heißer Form Cu, Ag, Hg, ist wasserentziehend, elektrischleitend wegen ihrer Autoprotolyse, ist eine starke zweibasige Säure.
H₂S₂O₇	Dischwefelsäure kristalline, durchsichtige Masse, die beim Erhitzen von Hydrogensulfat entsteht. Halogenderivate beider Säuren entstehen durch Ersetzen einer -OH Gruppe durch ein Halogen X
H₂SO₄ H₂S₂O₈	Peroxomonoschwefelsäure (Carosche Säure) Peroxodischwefelsäure Enthalten Peroxidgruppen, sind hygroskopisch und starke Oxidationsmittel. H ₂ S ₂ O ₈ ⇌ H ₂ SO ₅ + H ₂ SO ₄ H ₂ SO ₅ + H ₂ O ⇌ H ₂ O ₂ + H ₂ SO ₄

H₂SO₃	schweflige Säure
H₂S₂O₅	Dischweflige Säure SO ₂ + H ₂ O ⇌ H ₂ SO ₃ ist theoretisch denkbar. schweflige Säure konnte bisher nicht isoliert werden. Wird SO ₂ in H ₂ O eingeleitet, so entsteht eine saure, reduzierende Lösung. H ₂ S ₂ O ₅ ist ebenfalls nur theoretisch bekannt.
H₂S₂O₃	Thioschwefelsäure Salze: Thiosulfate Ausgehen von H ₂ SO ₄ wird ein Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom ersetzt. Sie ist wasserfrei isolierbar, zerfällt aber bei erwärmen schon unter 0°C in H ₂ S und O ₂ . Die Thiosulfate werden durch Sprengung des S ₈ Ringes mit einem Sulfidion SO ₃ ²⁻ durch Anlagerung mit dem freien Elektronenpaar und Zersetzung des Ringes durch weitere Anlagerungen. Sulfidlösung + S $\xrightarrow{\Delta}$ S ₈ + 8 Na ₂ SO ₃ $\xrightarrow{\Delta}$ 8 Na ₂ S ₂ O ₃

7.4.3 Oxide und Oxosäuren von Selen und Tellur

Im folgenden werden nur kurz einige Vertreter der Oxide und Sauerstoffsäuren genannt.

Selen

Verb.	Eigenschaften
SeO₂	Selendioxid Gewinnung aus den Elementen
SeO₃	Selentrioxid In der Gasphase 4 SeO ₃ ⇌ Se ₄ O ₁₂ stärkeres Oxidationsmittel als SO ₃ .
H₂SeO₃	selenige Säure Entsteht durch Einleiten von SeO ₂ in H ₂ O, schwächere Säure als H ₂ SO ₃ , aber im Gegensatz dazu isolierbar.
H₂SeO₄	Selensäure Gewinnung durch Umsetzung von H ₂ SeO ₃ mit Oxidationsmitteln wie H ₂ O ₂ etwa so stark wie H ₂ SO ₄ , wesentlich stärker oxidierend als H ₂ SO ₄

Tellur

Verb.	Eigenschaften
TeO₂	Tellurdioxid Gewinnung aus den Elementen
TeO₃	Tellurtrioxid existiert in zwei Modifikationen
H₂TeO₃	tellurige Säure nur in wässriger Lösung bekannt, schwache Säure, die bei Erwärmen in TeO ₂ und Wasser zerfällt
H₆TeO₆	Tellursäure Salze: Tellurate sind in saurer und neutraler Form bekannt sechsbasige, wesentlich stärker oxidierende Säure als H ₂ SO ₄ .

7.5 Halogenide

Schwefel bildet binäre Verbindungen mit allen Halogenen, die mit Ausnahme von Schwefelhexafluorid SF₆, hydrolyseempfindlich sind. SF₆ ist extrem reaktionsträge und zeigt *keine* Reaktion mit Wasserstoff H₂ zu Flußsäure HF. Der Grund hierfür ist die sterische Abschirmung des Schwefelatoms durch die sechs Fluor Substituenten. Aus diesem Grund wird SF₆ als gasförmiger Isolator eingesetzt. Schwefeltetrafluorid SF₄ wiederum ist wesentlich reaktionsfähiger und ein gutes Fluorierungsmittel. S₂Cl₂ ist

das beständigste Schwefelchlorid, entsteht bei der Synthese aus den Elementen und ist wichtig zur Herstellung von S_nCl_2 ($n = 3 - 100$)m das wiederum zum vulkanisieren von Kautschuck benötigt wird. Selen- und Tellurhalogenide sind, mit Ausnahme von SF_6 , beständiger als die Schwefelhalogenide und treten mit Fluor in der Oxidationsstufe +6 und mit Brom und Chlor in den Oxidationsstufen +1, +2 und +4 auf.

8 Gruppe 17: Die Halogene

Die Elemente der 17. Gruppe sind Fluor (F), Chlor (Cl), Brom (Br), Iod (I) und Astat (At), die auch als Halogene bezeichnet werden und alle . Das schwerste Element dieser Gruppe – Astat – besitzt nur eine Halbwertszeit von 8,3 Stunden und wird daher in dieser Zusammenstellung nicht weiter behandelt werden. Die Chemie der Gruppe ist sehr anschaulich und gut erforscht, da die Halogene wegen ihres ungepaarten Elektrons vorwiegend einfache Bindungen eingehen, nur einfach geladene Anionen ausbilden und ein sehr ähnliches Reaktionsverhalten innerhalb der Gruppe besteht. Sie sind die reaktivsten Elemente des Periodensystems, da die Anlagerung eines weiteren Elektrons, was die Füllung der Valenzorbitale bewirkt, stark exotherm ist. Die Oxidationsstufe des elektronegativsten Elements der Gruppe und des Periodensystems – Fluor – ist immer +1 und die übrigen Halogene¹ nehmen in der Regel die Oxidationsstufen +3, +5, +7 und selten auch +4 an.

8.1 Auftreten, Gewinnung, Verwendung

Fluor ist als Flußspat CaF_2 , Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F})$ und Kryolith Na_3AlF_6 zu finden. Gewonnen wird es zum Beispiel mit Flußsäure, welche wiederum aus Flußspat durch Umsetzung mit konzentrierter Schwefelsäure H_2SO_4 erhalten wird. Anwendung findet Fluor z.B. in Verbindungen wie Polytetrafluorethan PTFE (*triv.* Teflon) oder in Fluorchlorkohlenwasserstoff FCKW.

Chlor tritt sehr häufig als Steinsalz (Natriumchlorid) NaCl auf und ist auch in Verbindungen, wie Sylvit KCl , Carnallit $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ und Bischofit $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ zu finden. Es tritt vorwiegend in Salzlagerstätten auf. Gewonnen wird es durch das DOWNS Verfahren (siehe 10.3) und Anwendung findet es in organischen und anorganischen Chemikalien, in Polyvinylchlorid PVC, als Bleichmittel und als Speisesalz als Natriumchlorid.

Brom ist als Bromcarnallit $\text{KMg}(\text{Cl}, \text{Br})_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ oder als Bromsylvinit $\text{K}(\text{Cl}, \text{Br})$ zu finden. Es wird durch Oxidation von Br^- mit Chlor Cl_2 unter Verwendung eines Luftstroms zur Abführung des Broms gewonnen.

Iod kommt im Chilesalpeter als Iodat $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ und in Meeresalgen vor, in welchen es sich anreichert. Es wird wie Brom gewonnen. Verwendet wird Iod in organischen Verbindungen, als Kaliumiodid in der Photoindustrie oder als Desinfektionsmittel und es ist eine lebenswichtige Verbindung für den Menschen.

¹Wenn von den übrigen Halogenen gesprochen wird, so ist Astat ausgenommen

8.2 Über die Elemente

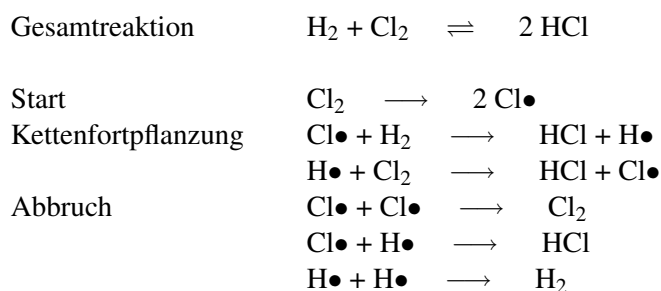
8.2.1 Fluor

Fluor ist ein gelblich, stark ätzendes und hoch toxisches Gas, das sich bereits durch Luftfeuchtigkeit in Flußsäure HF umwandeln kann und in dieser Form Glas angreift. Aus diesem Grund wird es in Teflon- oder speziellen Stahlbehältern aufbewahrt. Die hohe Reaktivität rührt von der geringen Bindungsenergie. Es ist das reaktivste, bekannte Element und kann nicht in wässrigem Medium synthetisierbar, da es sogar Wasser in Sauerstoff O₂ und Ozon O₃ zersetzt. Es reagiert (spontan) mit allen Elementen außer Sauerstoff O₂, Stickstoff N₂ und den leichten Edelgasen. Mit wasserstoffhaltigen Verbindungen kommt es zur Bildung von Flußsäure. Nickel, Kupfer, Monel (Kupfer-Nickel Legierung) und Elektron (Magnesium-Aluminium Legierung) werden unter Bildung einer Fluoridschicht durch F₂passiviert. Zudem ist Fluor durch seine hohe Elektronegativität in der Lage hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren und in Verbindungen mit Fluor erreichen viele Elemente hohe oder ihre höchste Oxidationsstufe.

8.2.2 Chlor

Chlor tritt als gelbgrünes Gas auf, das Schleimhäute reizt und etwa 2,5 mal schwerer als Luft ist. Chlor ist etwas weniger reaktiv als Fluor, reagiert aber immer noch, meist schon bei niedrigen Temperaturen, mit allen Elementen außer Sauerstoff O₂, Stickstoff N₂, Kohlenstoff C und den Edelgasen. Die Reaktion mit großen Metalloberflächen erfolgt häufig unter Flammenentwicklung und Nicht-Metalle werden in der Regel bei der Reaktion in kovalenten Chloriden überführt. Cl₂ ist gut in H₂O unter der Bildung von Salzsäure HCl und Hypochloriger Säure HOCl löslich.

Ähnlich wie Sauerstoff ist Chlor in Verbindung mit Wasserstoff zu einer Knallgasreaktion in der Lage:



8.2.3 Brom

Bei Standardbedingungen ist Brom eine dunkelbraune, die Schleimhäute reizende Flüssigkeit, die in Kontakt mit der Haut schwere Verletzungen hervorruft. Es besitzt ein ähnliches Reaktionsverhalten mit Chlor, ist allerdings weniger reaktiv. Es löst sich schlechter in H₂O, aber gut in unpolaren Lösungsmitteln wie CCl₄ und CS₂.

8.2.4 Iod

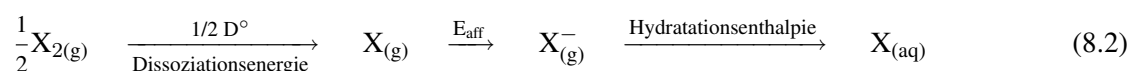
Bei Iod handelt es sich um grauschwarze, metallisch glänzende Kristalle, die bei 114°C schmelzen und ab 185°C in violetten Dampf übergehen. Iod löst sich in unpolaren Lösungsmitteln (violette Färbung), in H₂O und Ether (braune Färbung) und in aromatischen Kohlenwasserstoffen (rote Färbung). Die Farbänderung ist auf die Bildung von *Charge Transfer Komplexen* zurückzuführen². Es ist weniger

²weiter Informationen: [?]400

reaktiv als Chlor, aber dennoch zu Reaktionen mit vielen Elementen, wie P, S, Al, Fe und Hg fähig. Als Nachweis für Iod dient die Iod-Stärke-Reaktion, die bei positivem Verlauf eine blaue Färbung zeigt.

8.2.5 Oxidationsverhalten

Das Oxidationsvermögen nimmt in der Gruppe mit steigender Ordnungszahl ab und Fluor und Chlor sind die stärksten Oxidationsmittel der Gruppe. Fluor ist, abgesehen von Kryptonfluorid KrF₂, das stärkste bekannte Oxidationsmittel und ist in der Lage alle anderen Halogene aus ihren Verbindungen zu verdrängen. Chlor kann Brom und Iod und Brom nur Iod aus seinen Verbindungen verdrängen. Das hohe Oxidationsvermögen der Halogene ist durch die hohe Elektronenaffinität zurückzuführen, die höher als die für Reaktion (8.1) erforderliche Dissoziationsenergie ist. Da die Elektronenaffinität E_{aff} mit steigender Ordnungszahl innerhalb der Gruppe abnimmt, sinkt auch das Oxidationsvermögen innerhalb der Gruppe, die was Gleichung (8.2) ersichtlich ist.



8.2.6 Interhalogenverbindungen

Die Halogene zeigen innerhalb der Gruppe ein gewisses Bestreben zur gegenseitigen Kombination. Diese Verbindungen werden als *Interhalogenverbindungen* bezeichnet und sind kovalenter Natur. Ihre Darstellung erfolgt aus den Elementen und bekannt sind Verbindungen des Typs XY, XY₃ und XY₇, wobei X das elektropositivere und Y das elektronegativere Halogen ist. Alle Interhalogenverbindungen sind sehr reaktionsfähig.

Verbindungen des Typs XY treten zwischen allen Halogenen auf, sind gute Oxidationsmittel, sehr reaktiv und Halogenüberträger.

Die

CIF		
BrF	BrCl	
IF	ICl	IBr

↓ ← **Trend:** Es nehmen von oben nach links zu:
Schmelzpunkt, Siedepunkt, Reaktionsfähigkeit, Disproportionierungsneigung

Reaktionsfähigkeit der Verbindungen und ihre Disproportionierungsneigung ist größer, je weiter Sie in der Gruppe voneinander entfernt sind. Die Zerfallsneigung nimmt entlang folgender Reihe zu:



Verbindungen des Typs XY₃, XY₄ und IF₇ sind entsprechend T-förmig, quadratisch pyramidal und pentagonal bipyramidal. Chlor, Brom und Iod sind häufig die Zentralatome und Fluor der Substituent, da mit steigender Substituentenanzahl sterische Effekte stärker zum tragen kommen³. Auch besitzt (nur) Fluor die Fähigkeit hohe Oxidationsstufen zu stabilisieren. Die Ionisierungsenergie nimmt von Chlor Richtung Iod ab, Elektronenaffinität nimmt zu. Aus diesem Grund nimmt die thermodynamische Stabilität der Verbindungen von Chlor Richtung Iod zu und es existiert vom Typ XY₇ nur IF₇ als stabiler Vertreter.

³Es ist einfach ausgedrückt kein Platz um z.B. im Extremfall, um ein kleines Fluoratom 5 große Iodatome anzuordnen.

8.3 Halogenverbindungen

Die Halogenide der Gruppen 1 und 2 sind typische Salze, die in Ionengittern kristallisieren. Die Halogenide der Nicht-Metalle sind flüchtige, kovalente Verbindungen, die in Molekülittern kristallisieren. Bei der Bildung von Halogeniden weist Fluor die höchste Koordinationszahl auf.

8.3.1 Halogenwasserstoffe

Alle Halogenwasserstoffverbindungen des Typs HX sind stechend riechende Gase, deren Säurestärke und die Polarität der Bindung innerhalb der Gruppe zunimmt. Ihre Bindungsenthalpie nimmt in gleiche Richtung ab. Die Verbindungen sind flüchtig, da zwischen ihnen nur schwache van der Waals Kräfte wirken. Sie lassen sich aus den Elementen bilden und sind gut in H₂O löslich.

Verb.	Eigenschaften
HF	Darstellung: $\text{CaF}_2 + \text{konz. H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + \text{HF}$ Verwendung: Glasindustrie, Synthesen (z.B. AlF_3 oder Fluorhalogenkohlenwasserstoffe) In H ₂ O: Flußsäure (handelsüblich ca 40% Massenanteil), mittelstarke, Gals angreifende Säure
HCl	Darstellung: aus den Elementen; $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \xrightarrow{20^\circ\text{C}} \text{NaHSO}_4 + \text{HCl} \xrightarrow{80^\circ\text{C} + \text{NaCl}} \text{NaSO}_4 + \text{HCl}$ in H ₂ O Salzsäure (handelsüblich ca 38% Massenanteil), starke, nicht oxidierende Säure, die daher unendliche Metalle löst.
HBr / HI	Darstellung: Hydrolyse von PBr_3 bzw. PI_3 , die durch Umsetzung der entsprechenden Halogene mit rotem Phosphor gewonnen werden. Die Darstellung aus den Salzen ist nicht möglich, da es zur Oxidation zu Br_2 bzw. I_2 kommt.

8.3.2 Flußsäure HF als Lösungsmittel

Wie schon erwähnt greift Flußsäure Glas an und wird daher unter anderem in Teflon aufbewahrt. Flußsäure zeigt wegen seiner hohen Elektronegativitätsdifferenz die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen und sie neigt zur Selbstprotonierung (8.3). Die Definition einer Säure auf Bezug auf das Medium HF kann wie folgt aussehen:

Eine Säure bildet in HF das Fluoroniumion HF_2^+ .

Eine Base bildet in HF das Hydrogendifluorion H_2F^+ .

Viele organische Substanzen, wie Proteine, sind in HF lösbar. Aus diesem Grund verursacht HF schwere Verletzungen in Kontakt mit der Haut. Viele Salze reagieren in HF fluoriert und es entstehen häufig schwer lösliche Produkte. Säuren, die in wässrigem Medium als H^+ Donator fungieren, wirken in HF nicht als solche, da die Konkurrenz zwischen HF und der potentiellen Säure besteht. Antimondifluorid SbF_2 wirkt in diesem Medium als „Supersäure“, die selbst schwächste Basen protonieren kann.



8.4 Sauerstoffverbindungen der Halogene

8.4.1 Sauerstoffsäuren der Halogene

Zu Beginn eine Übersicht über gängigen Halogensauerstoffsäuren. Chlor wurde in dieser Tabelle besonders hervorgehoben um Nomenklatur und Oxidationsstufen aufzuzeigen. Die in **fetter** Schrift dargestellten Verbindungen sind in Reinform isolierbar.

X	HXO	HXO ₂	HXO ₃	HXO ₄	Andere
---	-----	------------------	------------------	------------------	--------

Cl	x	x	x	x	—
OxStufe	+1	+3	+5	+7	
Name	hypochlorig	chlorige	Chlor	Perchlor	–Säure
Br	x	—	x	x	—
I	x	—	x	x	H₅IO₆, H₇I₃O₁₄

Stabilität der Oxidationsstufe nimmt zu \longrightarrow

instabil stabil

Mit der Oxidationsstufe steigt die Anzahl der π -Bindungen innerhalb der Verbindung. Die Anionen werden durch die gleichzeitig zunehmende Zahl an mesomeren Grenzformen stabilisiert.

8.4.2 Sauerstoffsäuren des Chlor

In saurem Medium wirken alle Sauerstoffsäuren des Chlor als starke Oxidationsmittel, von denen hypochloride Säure die stärkste ist.

Symbol	Säure	Salze	Eigenschaften
HOCl	hypochlorige	Hypochlorite	stärkeres Oxidationsmittel im sauren als die Salze, schwache Säure, nicht aus wässrigem Medium isolierbar; Anwendung: Bleich und Desinfektionsmittel. Anhydrid: Cl ₂ O
HOCl ₂	chlorige	Chlorite	als Säure bedeutungslos, da Sie sich schnell zersetzt. Die Salze sind beständiger. Anwendung der Chlorite als Bleichmittel
HCLO ₃	Chlor-	Chlorate	Gewinnung aus den Salzen, starke Säure, starkes Oxidationsmittel. Mischung aus HClO ₃ + konz HCl (Euchlorin) löst organische Stoffe sehr gut. Chlorate sind starke Oxmittel, entstehen aus Hypochloriten.
HClO ₄	Perchlor-	Perchlorate	beständigste der Säuren, farblose Flüssigkeit, zersetzt sich bei Erwärmen u.U. explosionsartig, Explosionsgefahr bei Kontakt mit brennbaren Substanzen, hohes Redoxpotential, aber weniger oxidierend als HClO ₃ ; Perchlorate entstehen durch anodische Oxidation der Chlorate, sind die beständigsten Salze der Chlor-Oxosäuren.

8.4.3 Oxide der Halogene

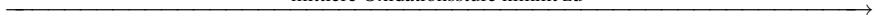
Es existieren Oxide der Halogene⁴ Chlor, Brom und Iod mit den Halogenen in positiver Oxidationsstufe, da Sauerstoff in allen Halogenoxiden die höhere Elektronegativität besitzt. Die Verbindungen sind, mit Ausnahme des endothermen I₂O₅, exotherme Verbindungen, mit der Neigung explosionsartig zu zerfallen. Sie enthalten oft die Halogene in unterschiedlichen Oxidationsstufen⁵

	X ₂ O	X ₂ O ₃	XO ₂	X ₂ O ₄	X ₄ O ₉	X ₂ O ₄	X ₂ O ₆	X ₂ O ₁₂	X ₂ O ₇
Cl	x	x	x	x	—	—	x	—	x
Br	x	x	x	x	—	x	—	—	—
I	—	—	—	x	x	x	—	x	—

⁴Es existieren keine Oxide des Fluor, da Fluor eine höhere Elektronegativität als Sauerstoff besitzt. Bedingt durch die Nomenklatur sind binäre Sauerstoff-Fluor Verbindungen somit Fluoride und keine Oxide.

⁵Als Beispiel kann Cl₂O₃ angeführt werden, das Chlor(II) und Chlor(IV) enthält.

mittlere Oxidationsstufe nimmt zu



8.5 Sauerstofffluoride

Die Elektronegativität des Fluor ist höher als die des Sauerstoffs, weshalb Sauerstoff in diesen Verbindungen in positiver Oxidationsstufe vorliegt und Sie als Fluoride und nicht als Oxide bezeichnet werden. Es existieren stabile Verbindungen des Typs OF_2 , O_2F_2 und O_4F_2 .

Sauerstoffdifluorid OF_2 wird durch Umsetzung von Natronlauge NaOH mit Fluor F_2 erhalten. Es ist ein starkes Oxidations- und Fluorierungsmittel, aber reaktionsträger als elementares Fluor. In alkalischen Lösungen bildet sich wider Erwarten kein Hypofluorit, sondern Sauerstoff O_2 und Fluorid F^- . Eine Sauerstoff-Wasserstoff-Fluor-Verbindung ist die Hypofluorige Säure, die ein nicht beständiges Gas darstellt, das in festem Zustand Wasserstoffbrückenbindungen bildet und sich in gasförmigen Zustand schnell wieder zersetzt.

9 Gruppe 18: Die Edelgase

Die Edelgase bilden die letzte Gruppe des Periodensystems und weisen eine Valenzelektronenkonfiguration von $sp^2 p^6$ (bzw. S^2 für Helium). Zu den Edelgasen zählen Helium (He), Neon (Ne), Argon (Ar), Krypton (Kr), Xenon (Xe) und Radon (Rn). Wie schon aus die abgeschlossene Valenzelektronenkonfiguration ersichtlich, haben die Edelgase keine ungepaarten Elektronen und sind chemisch sehr inaktiv. Es sind einatomige, farblose, geruchlose, ungiftige und unbrennbare Gase, zwischen denen nur schwache van der Waals Kräfte wirken. Diese van der Waals Kräfte nehmen mit steigender Ordnungszahl wegen der Zunahme der Größe der Elektronenhülle zu und aus diesem Grund steigen auch Schmelz- und Siedepunkte, die generell bei Edelgasen sehr niedrig sind, an. Helium besitzt von allen Edelgasen den tiefsten Siedepunkt.

Wegen der hohen Ionisierungsenergie, die aufgebracht werden muss um Elektronen von den Edelgasen zu entfernen, sind nur Verbindungen der schwereren Edelgase, wie Krypton, Xenon und Radon bekannt. Sie reagieren in Verbindung mit Fluor, Sauerstoff, Chlor, Stickstoff und Kohlenstoff.

9.1 Gewinnung und Verwendung

Die Luft, die wir atmen, enthält zu einem sehr geringen Anteil Edelgase:

Edelgase:	Ar	Ne	He	Kr	Xe
Anteil in %:	0,93	$1,6 \cdot 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-4}$	$1 \cdot 10^{-4}$	$9 \cdot 10^{-6}$

Durch fraktionierte Destillation können aus der Luft diese Edelgase gewonnen werden, Helium lässt sich am einfachsten aus Erdgasen erhalten und Argon reichert sich bei der Ammoniaksynthese (HABER-BOSCH Verfahren) im Generatorgas an. Anwendung finden die Edelgase unter anderem in Glühlampen, Argon als Schutzgas und Helium in (Wetter)ballons.

9.2 Verbindungen

Bedingt durch die Anzahl von 8 (bzw. 2 bei Helium) Valenzelektronen und die damit volle Besetzung der Orbitale sind die Edelgase sehr reaktionsträge.

9.2.1 Halogenide

Bekannte Halogenide der Edelgase sind (unter anderem) KrF_2 ; XeF_n ($n = 2, 4, 6$), $Xe Cl_n$ ($n = 2, 4$), $XeBr_2$ und RnF_2 . Von diesen Verbindungen bilden sich nur die Fluoride durch direkte Reaktion der Edelgase mit *atomarem* Fluor¹.

Am Beispiel von Xenon²:



¹Fluor tritt in der Regel als Doppelteilchen F_2 auf und muss erst durch z.B. Erhitzen oder Bestrahlen, elektrische Entladungen oder ähnliches in atomares Fluor F überführt werden

²Dies sind alles Gleichgewichtsreaktionen !

Die Xenonfluoride sind alle, mit Ausnahme von Xenonhexafluorid, welches nur in der Gasphase monomer auftritt, monomer. Die sind flüchtig, sublimieren bei Raumtemperatur, sind aber beständig, zerfallen bei Erwärmen wieder in die Elemente und eignen sich gut als Oxidations- und Fluorierungsmittel. Sie agieren sowohl als F^- Akzeptor als auch als Donator und reagieren mit Wasser unter Bildung von Flußsäure HF, Xenon und Sauerstoff.

Erwähnenswert ist nicht Kryptondifluorid KrF_2 , welches zwar bei Standardbedingungen unbeständig ist, aber das stärkste bekannte Oxidationsmittel darstellt.

9.2.2 Oxide, Oxidfluoride und Oxosalze

Neben den Halogeniden zeigt Xenon auch noch eine breite Palette an Sauerstoffverbindungen. Hier nur einige Beispiele:

Oxide:	XeO_3, XeO_4
Oxofluoride:	XeO_nF_2 ($n = 1, 2, 3$), $XeOF_4, XeO_2F_4$
Säuren:	H_2XeO_4 (= Anhydrid des XeO_3), $HXeO_4^-$

10 Gewinnungsverfahren

Nachdem nun die Chemie der einzelnen Gruppen betrachtet wurde, werden in diesem Kapitel noch einige Verfahren zur Gewinnung von wichtigen Verbindungen, wie Ammoniak NH_3 oder Soda Na_2CO_3 vorgestellt. Die Auflistung erfolgt alphabetisch.

10.1 Aluminothermisches Verfahren

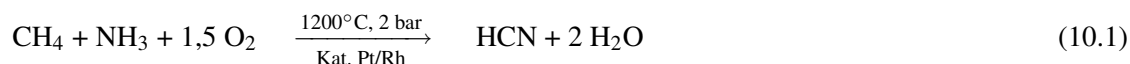
Verfahren zur Gewinnung von Metallen aus ihren Oxiden

Die Bildungsenthalpie des Aluminiumoxids Al_2O_3 ist sehr groß. Daher können mit Aluminium alle Metalloxide M_2O_3 reduziert werden, die eine kleinere Bildungsenthalpie als Al_2O_3 besitzen. Dies wird eingesetzt um Metalle zu gewinnen, die nur schwer reduzierbar sind und / oder mit Kohlenstoff zur Bildung von Carbiden neigen. Im sogenannten Thermitverfahren wird das Metalloxid mit Aluminiumgrüße und einer Zündmischung (z.B. magnesium und Bariumoxid) vermischt und entzündet. Es entstehen Temperaturen von etwa 2400°C und das Metall wird gewonnen.

10.2 ANDRUSSOW Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Blausäure HCN

Bei diesem Verfahren wird Methan mit Ammoniak und Sauerstoff bei 1200°C , 2bar und Verwendung von Katalysatoren umgesetzt.



Eine Alternative hierzu ist das DEGUSSA Verfahren, bei welchem unter Sauerstoffausschluss und Standarddruck Methan und Ammoniak unter Bildung von Blausäure und Wasserstoff umgesetzt werden.

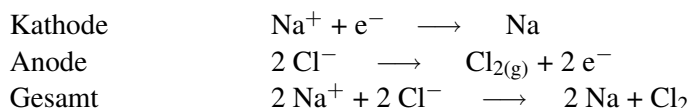


10.3 Chlor-Alkali Elektrolyse – DOWNS Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Natrium und Chlor aus Natriumchlorid

In einer sogenannten DOWNSzelle werden geschmolzenes Natriumchlorid NaCl und Calciumchlorid CaCl_2 mit Eisen Kathoden und einer Graphit Anode elektrolysiert. Das gewonnene Natrium und freiwerdende Chlor werden abgeführt.

Redoxreaktionen



10.4 Eloxal - Verfahren

Elektrisch oxidiertes Aluminium

Dieses Verfahren wird eingesetzt um durch *anodische* Oxidation von Aluminium eine etwa 0,02mm dicke Oxidschicht zu erzeugen. Diese macht das Aluminium beständig gegen Meerwasser, Säuren und Laugen. Zudem lässt sich die Schicht leicht anfärben. Ein weiteres Merkmal ist die elektrische Isolation, die diese Schicht zur Folge hat.

10.5 HABER-BOSCH Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Ammoniak NH_3

Die Edukte des HABER-BOSCH Verfahren sind Stickstoff N_2 und Wasserstoff H_2 . Die Gewinnung dieser Stoffe wurde in den entsprechenden Kapiteln bereits behandelt.

Die Synthese von Ammoniak, wie Sie in Gleichung (10.3) dargestellt wird, besitzt eine hohe Aktivierungsenergie. Zudem ist eine exotherme Reaktion, die durch hohe Temperaturen auf die Eduktseite verschoben würde (Prinzip von le Chatelier). Die Verwendung von Katalysatoren, senkt zwar die Aktivierungsenergie, aber die Wirkung tritt erst bei etwa 400°C ein. Um das Verfahren wirtschaftlich zu machen, muss daher bei hohem Druck gearbeitet werden. Industrielle wird daher bei ca 200bar und 500°C gearbeitet (10.4). Historisch ergaben sich durch die Entstehung von Methan CH_4 häufiger Probleme, da die Kessel platzten. Ursache hierfür war, dass Druckbehälter aus Stahl eingesetzt wurden. Bei der Herstellung von Stahl wird Koks C verwendet, der zu gewissen Anteilen sich im Stahl wiederfindet. Dieser bildete mit dem Wasserstoff das Methan, das bei den verwendeten hohen Temperaturen zur Explosion gebracht wird (10.5). Heute werden daher zur Herstellung der Behälter beständige Chrom/Molybdän Stähle verwendet.



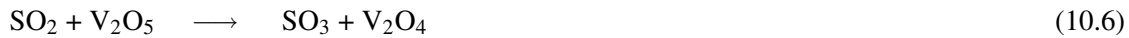
10.6 Kontakt Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Schwefelsäure H_2SO_4

Schwefelsäure findet in vielen Bereichen, wie in der Autobatterie, in organischen Synthesen und Düngemitteln, Anwendung. Die Grundidee zur Herstellung von H_2SO_4 ist das Einleiten von Schwefeltrioxid in konzentrierte H_2SO_4 . Hierzu sind folgende Schritte erforderlich:

Gewinnung von SO_2	Verbrennung von SO_2 , Rösten von Eisensulfid FeS_2 Verbrennung von H_2S und Reinigen durch Elektrofiltration
Herstellung von SO_3	Umsetzen von SO_2 mit O_2 im Hordenkessel

Die Umsetzung von Schwefeldioxid SO_2 zu Schwefeltrioxid SO_3 erfolgt im Hordenkessel unter Abführen der Reaktionswärme bei etwa 500°C . Es ist ein Katalysator nötig, da die Reaktion exotherm ist und die Erhöhung der Temperatur das Gleichgewicht auf die Eduktseite verschieben würde. Als Katalysator wird Vanadium(V)oxid V_2O_5 verwendet:



10.7 OSTWALD Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Salpetersäure HNO_3

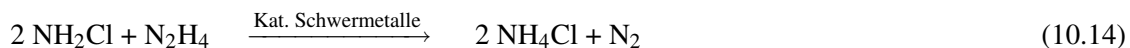
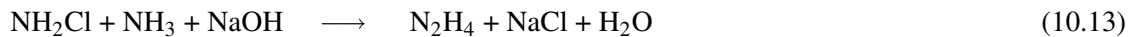
Als Ausgangsstoffe für die Gewinnung von Salpetersäure HNO_3 ist Stickstoffmonoxid NO notwendig, welcher über die Umsetzung von NH_3 mit Sauerstoff O_2 erhalten wird (??). Die Reaktion ist exotherm und wird bei hohen Temperaturen auf die Eduktseite verschoben. Zudem zerfällt NO bei höheren Temperaturen in die Elemente. Aus diesen Gründen wird als Katalysator ein Platin oder Platin/Rhenium Netz verwendet und bei ca 700°C operiert. Die Reaktion erfolgt durch die Katalyse in ca 10^{-3} Sekunden, wodurch es nicht zur Einstellung des Gleichgewichtes kommt. Die Reaktion wird zudem nach Aufwenden der Aktivierungsenergie durch die Reaktionsenthalpie von selbst ablaufen gehalten. Die Reaktionsschritte sind:



10.8 RASCHIG Synthese

Verfahren zur Gewinnung von Hydrazin N_2H_4

Aus Ammoniak und Natriumchloridoxid NaOCl wird Chloramin NH_2Cl hergestellt (10.12) und reagiert mit weiterem Ammoniak und Natronlauge zu Hydrazin weiter (10.13). Da Schwermetalle als Katalysator für die unerwünschte Konkurrenzreaktion (10.14) fungieren, werden Sie zuvor mit EDTA (Ethyldiamminetraacetat) komplexisiert.



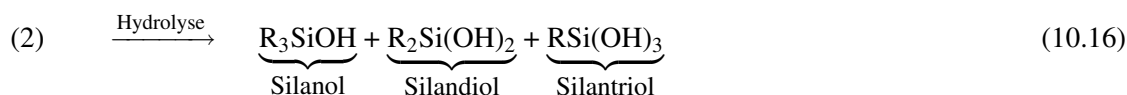
10.9 ROCHOW Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Methylchlorsilanen für die Silikonsynthese

Für die Synthese von Silikon werden Methylchlorsilane benötigt. Sie werden durch oxidative Addition von Methylchlorid MeCl an technisches Silicium bei Anwesenheit von Kupfer als Katalysator hergestellt. Die Reaktion findet bei ca $280\text{-}320^\circ\text{C}$ im Fließbett- oder Wirbelschichtenreaktor statt.

10.9.1 Synthese von Silikon

Silikone sind das wohl die bekanntesten Siliciumverbindungen. Sie beinhalten Si—C Bindungen, die extrem stabil und chemisch beständig sind. Das Resultat sind Kunststoffe mit den gleichen Eigenschaften. Silicon beinhaltet $\text{SiR}_3\text{—O}$, $\text{—OSiR}_2\text{O—}$ und —OSiR(O—)_2 Gruppen und wird wie folgt hergestellt:

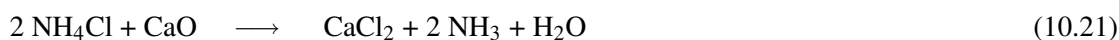
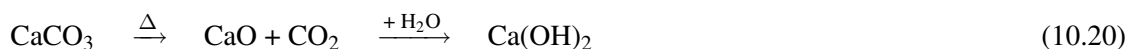


Durch spontane Kondensation entsteht das Silikonnetzwerk (siehe für eine Abbildung [Riedel]530). Das Silanol bildet die Endgruppen im Silicon, das Silandiol die Kettenglieder und das Silantriol die Verzweigungen¹

10.10 SOLVAY Verfahren

Verfahren zur Gewinnung von Soda Na_2CO_3

Durch das Einleiten von CO_2 in eine gesättigte Lösung aus NaCl und NH_3 bildet sich zunächst Ammoniumhydrogencarbonat NH_4HCO_3 (10.17), welches beim Abkühlen weiter zu Natriumhydrogencarbonat $\text{NaHCO}_3 \downarrow$, welches ausfällt, und Ammoniumchlorid NH_4Cl reagiert (10.18). NaHCO_3 reagiert bei erwärmen weiter zu Natriumcarbonat Na_2CO_3 (Soda) (10.19). Somit ist das Hauptprodukt Natrimcarbonat gewonnen. Damit dieser Prozess industriell einsetzbar ist, muss der verwendete NH_3 zurückgewonnen werden. Hierzu wird Calciumhydroxid Ca(OH)_2 eingesetzt. Ca(OH)_2 wird aus Calciumcarbonat CaCO_3 (*triv.* Kalk) durch thermale Zersetzung und Behandlung mit H_2O gewonnen (10.20). Ammoniumchlorid NH_4Cl reagiert mit Calciumoxid CaO zu Calciumchlorid CaCl_2 , NH_3 und H_2O (10.21). Calciumchlorid kann als Trochenmittel eingesetzt werden.



Die Bruttogleichung des SOLVAY-Verfahren lautet demnach:



¹—O deutet eine Sauerstoffbrücke an, R sind CH_3 - oder Phenylgruppen. Die Ziffern an den Rs deuten die Anzahl an uns stehen nicht etwa für verschiedene Substituenten.

Teil III
— Anhänge —

A Formelsammlung

A.1 Quantenmechanik

Wellenlänge & Frequenz.

Die Wellenlänge λ mal der Frequenz ν ist gleich die Lichtgeschwindigkeit c

$$\lambda \cdot \nu = c$$

Energie eines Photons

$$E = h \cdot \nu$$

de Broglie Beziehung

Die Wellenlänge ist gleich dem Planckschen Wirkungsquantum h durch den Impuls p

$$\lambda = \frac{h}{p}$$

Heisenbergsche Unschärferelation

Der Ort x mal dem Impuls p ist größer gleich η mit $\eta = \frac{h}{2\pi}$. Das bedeutet, dass der Ort und der Impuls eines Teilchens nicht gleichzeitig bestimmt werden können.

$$\Delta x \cdot \Delta p \geq \eta$$

Teilchen im Kasten

Der Energiezustand E eines Teilchens auf dem Energieniveau n ist gleich dem Planckschen Wirkungsquantum zum Quadrat mal dem Energieniveau zum Quadrat dividiert durch 8 mal die Masse eines Elektrons mal die Länge des Potentialkastens

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8 m L}$$

A.2 Vom Atom zum Molekül

Dipolmoment

Das Dipolmoment μ ist gleich der Ladung Q mal dem Abstand der Ladungen d . Die Einheit ist Cm oder D (Deybe, $1D = 3,338 \cdot 10^{-30}$)

$$\mu = Q \cdot d$$

Näherung des Dipolmomentes bei AB-Verbindungen

Angabe in Deybe mit der Elektronegativität EN nach Pauling

$$\mu = |EN(A) - EN(B)|$$

Bindungsordnung BO

Die Bindungsordnung ist $1/2$ mal der Differenz aus allen Elektronen in bindenden Molekülorbitalen und allen Elektronen in antibindenden Molekülorbitalen.

$$BO = \frac{1}{2} \cdot e_{\text{bind}}^- - e_{\text{anti}}^-$$

A.3 Festkörper

Bragg Gleichung

Die Ordnung des Kristalls n mal der Wellenlänge λ der Strahlung ist gleich zwei mal der Abstand dem Kristallebenen mal dem Sinus des Beugungswinkels θ .

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \theta$$

Bestimmung der Dichte einer Elementarzelle

m = Anzahl der Atome in der Elementarzelle $n \cdot$ Atomgewicht M geteilt durch die Avogadrokonstante.

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{N_A} \cdot \frac{1}{V}$$

Gitterenergie U

Die Gitterenergie U ist gleich der Avogadrokonstante mal der Ladung zum Quadrat mal der Masse eines Elektrons zum Quadrat geteilt durch 4π mal der Dielektrizitätskonstante ϵ_0 mal dem Radius r . Alles mit der Madelungen - Konstante A multipliziert, welche spezifisch für jeden Gittertyp ist.

$$U = N_A \cdot \frac{q^2 e^2}{4 \pi \epsilon_0 r} \cdot A$$

A.4 Elektrochemie

Faraday'sche Gesetze

Die Masse m ist gleich des Produktes aus Molmasse M und Ladung Q geteilt durch das Produkt aus Anzahl der übertragenen Elektronen n und der Faradaykonstante F mit $F = 96587 \text{ C}$

$$m = \frac{M Q}{n F}$$

Ladung ist gleich Strom mal Zeit

$$Q = I \cdot t$$

Nernst Gleichung

Die Energie E (einer Halbzelle) ist gleich dem Standardpotential E° (für diese Halbzelle. Werte sind tabelliert) plus $\frac{R T}{F}$, was bei Standardbedingungen $0,059 \text{ V}$ sind, geteilt durch die Anzahl der übertragenen Elektronen n und alles multipliziert mit dem (dekadischen) Logarithmus des Quotienten aus Oxidationsmittel und Reduktionsmittel.

$$E = E^\circ + \frac{0,059 \text{ V}}{n} \log \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]}$$

Abnehmbare Energie

Die Energie ΔE , die bei einer Kopplung von zwei Zellen abnehmbar ist, ist das Standardpotential E° der Kathode minus dem Standardpotential der Anode.

$$\Delta E = E_{\text{Kathode}}^\circ - E_{\text{Anode}}^\circ$$

A.5 Reaktionsenthalpie

... in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K

Die freie Enthalpie ist gleich der freien Standardenthalpie plus der idealen Gaskonstante R mal der Temperatur T mal dem (natürlichen) Logarithmus der Gleichgewichtskonstante K.

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \cdot \ln K$$

Gibbs-Helmholtz-Gleichung

Die freie Standard - Reaktionsenthalpie ist gleich der Standard - Reaktionsenthalpie plus der Temperatur R mal der Standard - Entropie.

$$\Delta_R G^\circ = \Delta_R H^\circ + T \cdot \Delta S^\circ$$

Literaturverzeichnis

L.1 Literatur zur Allgemeinen und Anorganische Chemie

- [Riedel] **Riedel, Erwin**
Anorganische Chemie
Second Edition; PEARSON Prentice Hall
ISBN: 0-13-039913-2
Standardwerk im Bereich Anorganische Chemie und Grundlage an der Universität Mainz
- [InChem] **Housecroft, Catherine E und Sharpe, Alan G.**
Inorganic Chemistry
6. Auflage; de Gruyter
ISBN: 3-11-018168-1
Englische Literatur zur anorganischen Chemie. Sehr gute Erklärungen und Einteilung in „Stoffgruppen“ im Bereich der Stoffchemie. Zudem wird mehr Wert auf „Chemie in wässrigen Lösungen“ in diesem Bereich gelegt.
- [Holleman] **Holleman, A. F., Wiberg, Egon und Nils.**
Inorganic Chemistry
101. Auflage; de Gruyter
ISBN: 3-11-012641-9
Umfassendes Nachschalgewerk in der Anorganischen Chemie.
- [Gerdes] **Gerdes, Eberhard**
Qualitative Anorganische Analyse
Ein Begleiter für Theorie und Praxis
2. korrigierte und überarbeitete Auflage, Springer, Berlin
ISBN: 3-54-067875-1
Ein sehr zu empfehlendes Buch für den qualitativen Teil des ACI Praktikums. Es ist gut geeignet um einen kurzen Überblick über die Herstellungsverfahren der Elemente des Trennungsgangs zu erhalten.
- [Hardt] **Hardt, Horst-Dietrich**
Die periodischen Eigenschaften der chemischen Elemente
2. Auflage, Thieme
ISBN: 3-13-501702-8
Übersicht über die Trends im Periodensystem. Leider vergriffen.

L.2 Zusammenfassungen zur Anorganischen Chemie

- [SteWolf1] **Wolf, Stephan E.**
Das VSEPR-Modell - Eine kurze Zusammenfassung
Erschienen im Wintersemester 2003/2004
Quelle: http://www.staff.uni-mainz.de/stewolf/ac1/survey_vsepr.pdf
- [SteWolf2] **Wolf, Stephan E.**
Das HSAB-Prinzip - Eine kurze Zusammenfassung
Erschienen im Wintersemester 2003/2004
Quelle: http://www.staff.uni-mainz.de/stewolf/ac1/survey_hsab.pdf
Eine sehr verständliche Zusammenfassung des „Pearson - Konzepts“
- [Bonn] **Bonn, Irene**
Großtechnische Gewinnung von Ammoniak – Das Haber Bosch Verfahren
Erschienen im Wintersemester 2003/2004
Folien zum Seminar: „Seminar zum Anorganische Chemie 1 Praktikum“
Quelle: <http://www.uni-mainz.de/FB/Chemie/aac/AC1/seminar.htm>
Klare Übersicht über das HABER - BOSCH Verfahren.“

L.3 Literatur zur Organischen Chemie

- [Vollhardt] **Vollhardt, K. P. C. und Schore, N. E.**
Organische Chemie
Dritte Auflage; Wiley-VCH
ISBN: 3-527-29819-3
- [Streitwieser] **Streitwieser, A., Heathcock, C. H. und Kosower, E. M.**
Organische Chemie
Zweite Auflage; Wiley-VCH
ISBN: 3-527-29005-2

L.4 L^AT_EX

- [L^AT_EX1] **Schlager, Petra und Thibud, Manfred**
Wissenschaftlich mit L^AT_EX arbeiten
PEARSON Studium
ISBN: 3-8273-7078-7
Ein wunderbarer Rundumschlag über die grundlegenden Funktionen von L^AT_EX 2_ε und somit ein guter Einstieg für Neulinge. Neben anderen Werken, benutze ich es vor allem um allgemeine Funktionen schnell nachzuschlagen.