

Hauptgruppenelemente

Wasserstoff (H)

Stellung von Wasserstoff im Periodensystem der Elemente (PSE)

Die Stellung von Wasserstoff im PSE ist nicht ganz eindeutig. Als s^1 -Element zeigt er sehr große Unterschiede zu den Alkali-Elementen.

So ist er ein typisches Nichtmetall, besitzt eine Elektronegativität EN von 2,1. Sein Ionisierungspotenzial ($H - e^- \longrightarrow H^+$) ist mit $1312 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ etwa doppelt so hoch wie das der Alkalimetalle. H_2 hat einen Schmp. von -259°C und einen Sdp. von -253°C . H-Atome gehen σ -Bindungen ein. Durch Aufnahme von *einem* Elektron entsteht H^- mit der Elektronenkonfiguration von He ($\Delta H = -72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Es gibt also durchaus Gründe dafür, das Element im PSE in die 1. Hauptgruppe oder in der 3. Hauptgruppe über Bor oder in der 7. Hauptgruppe über Fluor zu stellen.

So genannten metallischen Wasserstoff erhält man erst bei einem Druck von 3–4 Millionen bar.

Die Bildung von molekularem H_2 ist stark exotherm ($\Delta H = -436 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Geschichte: Der Wasserstoff wurde 1766 von *Henry Cavendish* entdeckt. Er fand, dass beim Auflösen von Metallen in verdünnten Säuren ein brennbares Gas entwickelt wird.

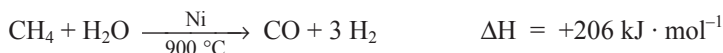
Vorkommen: Auf der Erde selten frei, z.B. in Vulkangasen. In größeren Mengen auf Fixsternen und in der Sonnenatmosphäre. Sehr viel Wasserstoff kommt gebunden vor im Wasser und in Kohlenstoff-Wasserstoff-Verbindungen.

Gewinnung: Technische Verfahren: *Kohlevergasung* (früher auch in Deutschland, heute z.B. in Südafrika): Beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks entsteht in einer endothermen Reaktion ($\Delta H = +131 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) „Wassergas“, ein Gemisch aus CO und H_2 (s. S. 87). Bei der anschließenden „Konvertierung“ wird CO mit Wasser und ZnO/Cr_2O_3 als Katalysator in CO_2 und H_2 übergeführt:



Das CO_2 wird unter Druck mit Wasser oder Methyl-diethanolamin ($(\text{NCH}_3(\text{C}_2\text{H}_4\text{OH})_2, 45\text{ \%}$ -ige Lösung) ausgewaschen.

Große Mengen Wasserstoff entstehen bei der Zersetzung von Kohlenwasserstoffen, schwerem Heizöl, Erdölrückständen bei hoher Temperatur (*Crackprozess*) und bei der Reaktion von Erdgas mit Wasser:

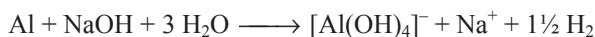


CO wird wieder der Konvertierung unterworfen. Diese katalytische (allotherme) Dampfspaltung (*Steam-Reforming*) von Erdgas (Methan) oder von leichten Erdölfraktionen (Propan, Butan, Naphtha bis zum Siedepunkt von $200\text{ }^\circ\text{C}$) ist derzeit das wichtigste Verfahren. Als Nebenprodukt fällt Wasserstoff bei der *Chloralkali-Elektrolyse* (s. S. 46) an (Zwangsanfall).

Herstellungsmöglichkeiten im Labor: Durch Elektrolyse von leitend gemachtem Wasser (Zugabe von Säure oder Lauge) (*Kathodische Reduktion*); durch Zersetzung von Wasser mit elektropositiven (unedlen) Metallen:



durch Zersetzung von Wasserstoffsäuren und Laugen mit bestimmten Metallen:



und durch Reaktion von salzartigen Hydriden mit Wasser (s. S.37).

Der auf diese Weise hergestellte Wasserstoff ist besonders reaktionsfähig, da „in statu nascendi“ H-Atome auftreten.

Im Labormaßstab benutzt man zur Herstellung von Wasserstoff (H , H_2) meist die Reduktion der H^+ -Ionen aus nichtoxidierenden Säuren (HCl , verd. H_2SO_4) mit unedlen Metallen, die in der Spannungsreihe der Elemente (Tabelle 7) links vom Wasserstoff stehen (z.B. Zn , Fe , Mg) im sogenannten *Kippschen Apparat* (Abb. 14).

Tabelle 7. Spannungsreihe der Elemente (Ausschnitt)

K	Ca	Na	Mg	Al	Mn	Zn	Cr	Fe	Cd	Co	Ni	Sn	Pb	H ₂	Cu	Ag	Hg	Au	Pt
Leichtmetalle					Schwermetalle										Halbedelmetalle			Edelmetalle	
(unedel)					(unedel)														
links															rechts				

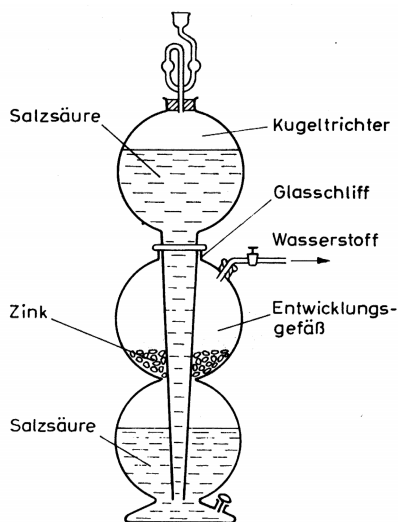


Abb. 14. Kippscher Apparat

Die obere und die untere Kugel enthalten z.B. HCl. Öffnet man den Hahn (Wasserstoffaustritt), kann die HCl aus der unteren in die obere Kugel hochsteigen und dort mit Zinkspänen reagieren. Der dabei entwickelte H_2 (H , H_2) kann am Hahn entnommen werden. Schließt man den Hahn, geht die Reaktion zunächst weiter. Das Wasserstoffgas drückt dann die HCl in das untere Gefäß zurück. Der Kontakt zwischen dem Zink und der Säure wird unterbrochen, die Reaktion gestoppt.

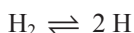


Ionengleichung

Eigenschaften: In der Natur kommen drei Wasserstoffisotope vor: 1_1H (Wasserstoff), ${}^2_1H = D$ (schwerer Wasserstoff, Deuterium) und ${}^3_1H = T$ (Tritium, radioaktiv). Aus Wasser hergestellter Wasserstoff enthält 0,02 % Deuterium 2_1D . D^+ und T^+ heißen Deuteronen bzw. Tritonen. In ihren chemischen Eigenschaften sind sie praktisch gleich.

Wasserstoff liegt als H_2 -Molekül vor. Es ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas. H_2 ist das leichteste Gas. Ein Liter Wasserstoffgas wiegt 0,090 g. Luft ist 14,4 mal so schwer. Da die H_2 -Moleküle klein und leicht sind, sind sie außerordentlich beweglich, und haben ein sehr großes Diffusionsvermögen. Wasserstoff ist ein sog. *permanentes* Gas, denn es kann nur durch gleichzeitige Anwendung von Druck und starker Kühlung verflüssigt werden (kritischer Druck: 14 bar, kritische Temperatur: $-240^\circ C$). H_2 verbrennt mit bläulicher, sehr heißer Flamme zu Wasser.

Stille elektrische Entladungen zerlegen das H_2 -Molekül. Es entsteht reaktionsfähiger *atomarer* Wasserstoff H , der bereits bei gewöhnlicher Temperatur mit vielen Elementen und Verbindungen reagiert.



$$\Delta H = 434,1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Bei der Rekombination an Metalloberflächen entstehen Temperaturen bis $4000^\circ C$ (Langmuir-Fackel).

Anmerkung: Manche Metalle wie Ni, Cr, Pb zeigen Hemmungserscheinungen (Passivierung) infolge *Wasserstoffüberspannung* oder Bildung von schützenden schwerlöslichen Deckschichten z.B. $\text{Pb} + \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{PbSO}_4 + \text{H}_2$.

Wasserstoff ist in rot gestrichenen Stahlflaschen im Handel.

Reaktionen und Verwendung von Wasserstoff

Wasserstoff ist ein wichtiges Reduktionsmittel. Es reduziert z.B. Metalloxide:



und Stickstoff (45 % des weltweit produzierten H_2):



Verwendet wird Wasserstoff z.B. zur Herstellung von HCl und als Heizgas.

Ein Gemisch aus zwei Volumina H_2 und einem Volumen O_2 reagiert nach Zündung (oder katalytisch mit Pt/Pd) explosionsartig zu Wasser. Der Wasserdampf besitzt ein größeres Volumen als das Gemisch $\text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$. Das Gemisch heißt Knallgas, die Reaktion **Knallgasreaktion**:



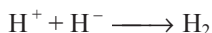
Im Knallgasgebläse für autogenes Schweißen entstehen in einer Wasserstoff/Sauerstoff-Flamme Temperaturen bis 3000 °C. In der organischen Chemie wird H_2 in Verbindung mit Metallkatalysatoren für Hydrierungen benutzt (Kohlehydrierung, Fetthärtung), in Raffinerien (38 %) und zur Qualitätsverbesserung von Erdölprodukten, s. Bd. II. Zur Verwendung in *Brennstoffzellen* s. Bd. I.

Wasserstoff-Verbindungen

Wasserstoffverbindungen bilden (fast) alle Elemente mit Ausnahme der Edelgase. Sie werden bei den einzelnen Elementen besprochen.

Allgemeine Bemerkungen:

Mit den Elementen der **I. und II. Hauptgruppe** bildet Wasserstoff *salzartige Hydride*. Sie enthalten H^- -Ionen (= Hydrid-Ionen) im Gitter. Beim Auflösen dieser Verbindungen in Wasser bildet sich H_2 :



Ihre Schmelze zeigt großes elektrisches Leitvermögen. Bei der Elektrolyse entsteht an der Anode H_2 . Es sind starke Reduktionsmittel.

Beachte: Im Hydrid-Ion hat Wasserstoff die *Oxidationszahl* -1 . Der Ionenradius von H^- liegt mit 136 bis 154 pm (je nach Kation) in der Mitte zwischen den Radien der Cl^- - und F^- -Ionen.

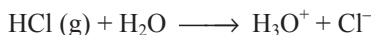
Wasserstoffverbindungen mit den **Elementen der III. bis VII. Hauptgruppe** sind überwiegend kovalent gebaut (*kovalente Hydride*), z.B. C_2H_6 , CH_4 , PH_3 , H_2S , HCl . In all diesen Verbindungen hat Wasserstoff die Oxidationszahl +1.

Metallartige Hydride (legierungsartige Hydride) werden von manchen Übergangselementen gebildet. Es handelt sich dabei allerdings mehr um Einlagerungsverbindungen von Wasserstoff, d.h. Einlagerungen von H-Atomen auf Zwischen-gitterplätzen im Metallgitter, z.B. $\text{TiH}_{1,7}$, $\text{LaH}_{2,87}$. Uran bildet das stöchiometrisch zusammengesetzte Hydrid UH_3 . Durch die Einlagerung von Wasserstoff verschlechtern sich die metallischen Eigenschaften. FeTiH_x (x bis max. 2) befindet sich als Wasserstoffspeicher in der Erprobung.

Hochpolymere Hydride wie z.B. $(\text{AlH}_3)_x$ zeigen weder Salz- noch Metallcharakter.

Komplexe Hydride sind ebenfalls salzartig aufgebaut, enthalten aber im Gegensatz zu den salzartigen Hydriden keine freien Hydrid-Ionen, sondern an ein Metall oder Halbmetall kovalent gebundenen Wasserstoff. Am bekanntesten und wichtigsten sind hier Lithiumaluminiumhydrid (LiAlH_4), und Natriumborhydrid (NaBH_4). Sie werden als starke Reduktionsmittel in der chemischen Synthese benutzt, da sie den Wasserstoff als Hydrid-Ion auf geeignete Substrate übertragen können. Während Lithiumaluminiumhydrid explosionsartig mit Wasser reagiert, kann Natriumborhydrid in wässriger Lösung (und in anderen protischen Lösemiteln wie Alkoholen) eingesetzt werden.

Kovalente Hydride, die durch Wasser hydrolysiert werden, bilden ein Säure-Base-System:



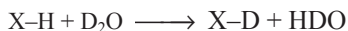
Der Dissoziationsgrad hängt von der Polarisierbarkeit der Bindung (Elektronegativitäten der Bindungspartner), der Hydrationsenthalpie und anderen Faktoren ab.

Deuterium: ${}^2_1\text{H (D)}$

Gewinnung: Fraktionierung von natürlichen Wasserstoff mit Isotopentrennverfahren (kaum praktische Bedeutung).

Deuterium wird in der ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie häufig zur Strukturbestimmung benutzt. In Verbindung mit austauschbaren H-Atomen lassen sich oft *Austauschreaktionen* H gegen D durchführen.

Beispiele:



D_2O : „schweres Wasser „ kann z.B. durch Elektrolyse von Wasser an der Kathode angereichert werden, weil H_2O schneller zu H_2 reduziert wird als D_2O .

Tritium: 3_1H (T) wird für Isotopenmarkierung von Wasserstoffverbindungen künstlich hergestellt (Bombardierung von 6_3Li mit langsamen Neutronen).

Die Zukunftstechnologie **Kernfusion** versucht ähnlich wie bei der Energiegewinnung der Sonne Atomkerne miteinander zu *verschmelzen*. In dem thermonuklearen Experimentalreaktor (ITER Standort Cadarache, Südfrankreich) soll **Deuterium** und **Tritium** zu Helium verschmolzen werden.

Ein Gramm Brennstoff könnte nach Schätzung des Max-Planck-Instituts für Plasmaphysik (IPP) in einem Kraftwerk 90 000 Kilowattstunden Strom erzeugen, dies entspricht der Verbrennungswärme von 11 Tonnen Kohle.

I. Hauptgruppe

Alkalimetalle (Li, Na, K, Rb, Cs, Fr)

Diese Elemente der 1. Hauptgruppe heißen Alkalimetalle. Sie haben alle ein Elektron mehr als das im PSE vorangehende Edelgas. Dieses Valenzelektron wird besonders leicht abgegeben (geringe Ionisierungsenergie), wobei positiv einwertige Ionen entstehen.

Die Alkalimetalle sind sehr reaktionsfähig. So bilden sie schon an der Luft Hydroxide und Carbonate. Sie zersetzen Wasser unter Bildung von H_2 und Metallhydroxid.

Die Alkalimetalle sind weich, leicht schmelzbar und von geringer Dichte. Frische Schnittflächen haben silbrigen Glanz. Unter Oxidbildung laufen sie rasch an.

Die Alkalimetalle müssen unter Luftabschluss (z.B. in Petroleum) aufbewahrt werden. Mit Wasser reagieren sie unter heftiger Wasserstoffentwicklung.

Bei *Kalium*, *Rubidium* und *Cäsium* ist die Reaktionswärme so groß, dass sich der Wasserstoff unter Knall entzündet.

Cäsium ist das unedelste und reaktionsfreudigste aller Elemente.

Die Hydroxide sind in Wasser stark dissoziiert. Sie sind die stärksten Basen (Laugen). Die Basenstärke nimmt von *Lithium* nach unten (*Cäsium*) stark zu.

Fast alle Salze der Alkalimetalle (auch Carbonate, Phosphate, Silicate) sind in Wasser leicht löslich und stark in die Ionen dissoziiert. Die Ausnahme machen Lithiumcarbonat und Lithiumphosphat.

Den Alkaliionen sehr ähnlich ist das Ammonium-Ion NH_4^+ . Von den Alkalisalzen unterscheiden sich die Ammoniumsalze durch ihre Flüchtigkeit und Sublimierbarkeit.

Mit Sauerstoff erhält man verschiedene Oxide: *Lithium* bildet ein **normales** Oxid Li_2O . *Natrium* verbrennt zu Na_2O_2 , Natrium**peroxid**. Durch Reduktion mit metallischem Natrium kann dieses in das Natrium**oxid** Na_2O übergeführt werden. Das Natrium**hyperoxid** NaO_2 erhält man aus Na_2O_2 bei ca. 500 °C und einem Sauerstoffdruck von ca. 300 bar.

Kalium, *Rubidium* und *Cäsium* bilden direkt die **Hyperoxide** KO_2 , RbO_2 und CsO_2 beim Verbrennen der Metalle an der Luft.

Die Verbindungen der Alkalimetalle färben die nichtleuchtende Bunsenflamme charakteristisch: Li – rot, Na – gelb, K – rotviolett, Rb – rot, Cs – blau.

Tabelle 8. Eigenschaften der Alkalimetalle

Name	Lithium	Natrium	Kalium	Rubidium	Cäsium	Francium
Elektronenkonfiguration	[He]2s ¹	[Ne]3s ¹	[Ar]4s ¹	[Kr]5s ¹	[Xe]6s ¹	[Rn]7s ¹
Schmp. [°C]	180	98	64	39	29	(27)
Sdp. [°C]	1330	892	760	688	690	(680)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	520	500	420	400	380	
Atomradius [pm] im Metall	152	186	227	248	263	
Ionenradius [pm]	68	98	133	148	167	180
Hydratationsenergie [kJ/mol]	-499,5	-390,2	-305,6	-280,9	-247,8	
Hydratationsradius [pm]	340	276	232	228	228	

Geschichte: In den Büchern des Alten Testaments kommt eine Substanz vor die als Waschmittel diente und die als „*neter*“ bezeichnet wird. Sie war auch den alten Ägyptern bekannt. Bei den Griechen (*Aristoteles*, *Dioskorides*) hieß sie „*nitron*“ und bei *Plinius* „*nitrum*“. Man hat darunter *Soda* und zum Teil auch *Pottasche* zu verstehen.

Bei den arabischen Alchemisten ist daraus „*natron*“ entstanden. Bei dem Alchemisten *Abū Mūsā Dschābir ibn Hayyān* (lat. *Geber*) kommen in den ihm zugeschriebenen Schriften (14. und 15. Jd.) in der gleichen Bedeutung der Name „*alkali*“ vor, neben den gleichfalls dort zuerst bebrauchten Namen *Soda* (alkali: wahrscheinlich vom arab. Qualjan = Pflanzenasche).

Seit etwa 1600 gebrauchte man für Alkalicarbonat die Bezeichnung „*Sal lixiviosum*“. Hieraus entstand „Laugensalz“.

Die Verschiedenheit des „Natrons“ (die dem Kochsalz zugrundeliegenden Base) vom „Kali“ (wurde in Form des Carbonats aus Holzasche gewonnen) wurde 1702 von *Georg Ernst Stahl* ausgesprochen und 1736 durch *Henri Louis Duhamel du Monceau* experimentell bewiesen. 1758 fand *Andreas Sigismund Marggraf* die Unterscheidbarkeit von Kalium und Natrium durch die Flammenfärbung. Die Herstellung der „freien“ Metalle glückte zuerst 1807 *Humphry Davy*. Er legte ein Stück angefeuchtetes Ätznatron bzw. Ätzkali in eine Platinschale, die gleichzeitig als Elektrode diente und stellte durch Elektrolyse erstmals die Reinelemente Natrium und Kalium (Barium, Strontium, Calcium und Magnesium) dar.

Lithium (Li)

Das Li^+ -Ion ist das kleinste Alkalimetall-Ion. Folglich hat es mit 1,7 die größte Ladungsdichte (Ladungsdichte = Ladung/Radius). Natrium hat zum Vergleich eine Ladungsdichte von 1,0 und Mg^{2+} aus der II. Hauptgruppe von 3,1. Da die Ladungsdichte für die chemischen Eigenschaften von Ionen eine große Rolle spielt, ist es nicht verwunderlich, dass Lithium in manchen seiner Eigenschaften dem zweiten Element der II. Hauptgruppe ähnlicher ist als seinen höheren Homologen.

Die Erscheinung, dass das **erste** Element einer Gruppe auf Grund vergleichbarer Ladungsdichte in manchen Eigenschaften dem **zweiten Element der folgenden Gruppe** ähnlicher ist als seinen höheren Homologen, nennt man **Schrägbeziehung im PSE**. Deutlicher ausgeprägt ist diese Schrägbeziehung zwischen den Elementen Be und Al sowie B und Si.

Große Ladungsdichte bedeutet große polarisierende Wirkung auf Anionen und Dipolmoleküle. Unmittelbare Folgen sind die Fähigkeit des Li^+ -Kations zur Ausbildung kovalenter Bindungen, *Beispiel* $(\text{LiCH}_3)_4$ (Abb. 15) und die große Neigung zur Hydratation. In kovalenten Verbindungen versucht Li die Elektronenkonfiguration von Neon zu erreichen, entweder durch die Ausbildung von Mehrfachbindungen, *Beispiel* $(\text{LiCH}_3)_4$, oder durch Adduktbildung, z.B. LiCl in H_2O :

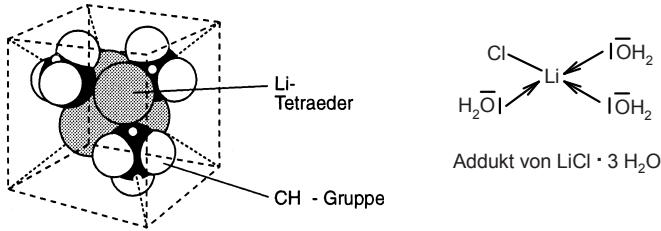


Abb. 15. Struktur von $(\text{LiCH}_3)_4$. Die vier Li-Atome bauen ein Tetraeder auf, während die CH_3 -Gruppen symmetrisch über den Tetraederflächen angeordnet sind

Der Radius des hydratisierten Li^+ -Ions ist mit 340 pm fast sechsmal größer als der des isolierten Li^+ . Für das Cs^+ (167 pm) ergibt sich im hydratisierten Zustand nur ein Radius von 228 pm.

Beachte: Dies ist auch der Grund dafür, dass das Normalpotenzial E^0 für Li/Li^+ unter den Messbedingungen einen Wert von $-3,03 \text{ V}$ hat.

Geschichte: Lithium (abgeleitet von griech. λίθος *lithos* „Stein“) wurde 1817 von *Johan August Arfwedson* entdeckt. Es wurde auf Grund seines Vorkommens in Steinen benannt.

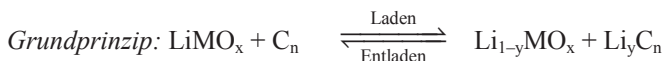
Die Herstellung des freien Metalls gelang zuerst *Robert Wilhelm Bunsen* und *Augustus Matthiessen* 1855 durch Elektrolyse des geschmolzenen Chlorids.

Vorkommen: Zusammen mit Na und K in Silicaten in geringer Konzentration weit verbreitet (z.B. Bolivien und Afghanistan). Die bekannten weltweiten Lithiumvorräte im Boden werden z.Zt. auf etwa 15 Millionen Tonnen geschätzt. Die Weltproduktion steigt ständig. 2010 benötigt die Industrie etwa 35.000 Tonnen reines Lithium.

Herstellung: Schmelzelektrolyse von LiCl mit KCl als Flussmittel.

Eigenschaften: Silberweißes, weiches Metall. Läuft an der Luft an unter Bildung von Lithiumoxid Li_2O und Lithiumnitrid Li_3N (schon bei 25°C !). Lithium ist das leichteste Metall. Zusammen mit D_2 und T_2 wird es bei Kernfusionsversuchen eingesetzt.

Verwendung: Wegen seines negativen Normalpotenzials findet es in Batterien Verwendung, z.B. im hier beschriebenen Lithium-Ionenakku:

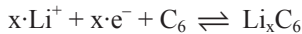


Negative Elektrode: $\text{M} = \text{Co}, \text{Mn}, \text{Ni}$; $\text{C} = \text{Graphit}, \text{Koks}$.

Positive Elektrode: Li^+ in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur wie z.B. Manganoxiden.

Negative Elektrode: Lithium bildet mit bestimmten Graphitsorten sog. Interkalationsverbindungen (Einlagerungsverbindungen). Dabei werden Li-Ionen in das Schichtgitter, bei gleichzeitiger Elektronenaufnahme und Abgabe, eingebracht. Das Ion wird formal entladen, es entsteht aber keine definierte chemische Verbindung.

Die Aufnahme und Abgabe von Li^+ -Ionen entspricht der Beziehung:



Während dieser Reaktion bleibt das Elektrodenpotential ziemlich konstant.

Positive Elektrode: Hier gibt es Einlagerungsverbindungen von Li^+ in bestimmten Oxiden mit Schichtstruktur, z.B. Manganoxiden.



In der galvanischen Zelle werden während des Lade- und Entladeprozesses nur Li^+ -Ionen absorbiert und freigesetzt. Diese pendeln zwischen den Elektroden.

Das System erreicht eine Zellspannung von ca. 3,6 V und eine Leistung von 120 Wh/kg und 270 Wh/L.

Lithium-Verbindungen

Li_2O , Lithiumoxid entsteht beim Verbrennen von Li bei 100 °C in Sauerstoffatmosphäre.



LiH , Lithiumhydrid entsteht beim Erhitzen von Li mit H_2 bei 600–700 °C. Es kristallisiert im NaCl-Gitter und ist so stabil, dass es unzersetzt geschmolzen werden kann. Es enthält das **Hydrid-Ion H^-** und hat eine stark hydrierende Wirkung. LiH bildet Doppelhydride, die ebenfalls starke Reduktionsmittel sind:



Li_3PO_4 ist schwerlöslich und zum Nachweis von Li geeignet.

LiCl bildet farblose, zerfließliche Kristalle; zum Unterschied von NaCl und KCl z.B. in Alkohol löslich.

Li_2CO_3 : Zum Unterschied zu den anderen Alkalicarbonaten in Wasser schwer löslich. Ausgangssubstanz zur Herstellung anderer Li-Salze.

Lithiumorganyle (Lithiumorganische Verbindungen), z.B. LiCH_3 , LiC_6H_5 . Die Substanzen sind sehr sauerstoffempfindlich, zum Teil selbstentzündlich und auch sonst sehr reaktiv. Wichtige Synthese-Hilfsmittel.

Herstellung:



Lösemittel: Tetrahydrofuran, Benzol, Ether

Auch Metall-Metall-Austausch ist möglich:



Lithiumorganyle haben typisch kovalente Eigenschaften. Sie sind flüssig oder niedrig schmelzende Festkörper. Sie neigen zu Molekülassoziation. *Beispiel:* $(\text{LiCH}_3)_4$

Natrium (Na)

Natrium kommt in seinen Verbindungen als Na^+ -Kation vor. Ausnahmen sind einige kovalente Komplexverbindungen.

Geschichte: Elementares Natrium wurde erstmals 1807 von *Humphry Davy* durch Schmelzflusselektrolyse aus Natriumhydroxid gewonnen und *Sodium* genannt. Der deutsche Name „Natrium“ ist über das arabische „natrun“, „Natron“, vom ägyptischen „netjerj“ abgeleitet.

Vorkommen: NaCl (Steinsalz oder Kochsalz), NaNO_3 (Chilesalpeter), Na_2CO_3 (Soda), $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Glaubersalz), $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ (Kryolith).

Herstellung: Durch Schmelzelektrolyse von NaOH (mit der *Castner-Zelle*) oder bevorzugt aus NaCl (*Downs-Zelle*, Abb. 16).

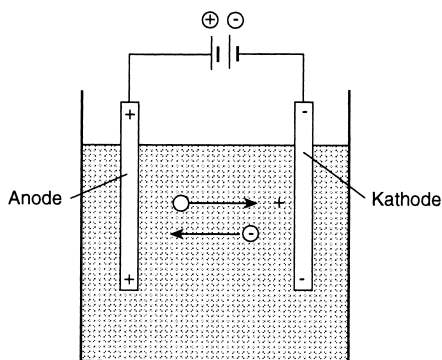


Abb. 16. Schmelzelektrolyse von NaCl . (+) = Na^+ ; (–) = Cl^-

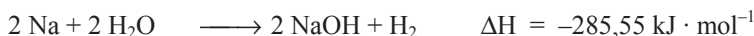
Anodenvorgang: $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$. Es besteht kein Unterschied zur Chloralkalielektrolyse.

Kathodenvorgang: $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na}^0$. An der Kathode nimmt ein Na^+ -Kation ein Elektron auf und wird zum neutralen Na-Atom reduziert. An der Kathode entsteht metallisches Natrium.

Gesamtvorgang: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{Cl}^- \xrightarrow{\text{Elektrolyse}} 2 \text{Na} + \text{Cl}_2$. Es entstehen metallisches Natrium und Chlorgas.

Eigenschaften: Silberweißes, weiches Metall; lässt sich schneiden und zu Draht pressen. Bei 0 °C ist sein elektrisches Leitvermögen nur dreimal kleiner als das von Silber. Im Na-Dampf sind neben wenigen Na_2 -Molekülen hauptsächlich Na-Atome vorhanden.

Natrium wird an feuchter Luft sofort zu NaOH oxidiert und muss daher *unter Petroleum* aufbewahrt werden. In vollkommen trockenem Sauerstoff kann man es schmelzen, ohne dass es oxidiert wird! Bei Anwesenheit von Spuren Wasser verbrennt es mit intensiv gelber Flamme zu Na_2O_2 , Natriumperoxid. Gegenüber elektronegativen Reaktionspartnern ist Natrium sehr reaktionsfähig, z.B.:



Natrium löst sich in absolut trockenem, flüssigem NH_3 mit blauer Farbe. In der Lösung liegen solvatisierte Na^+ -Ionen und solvatisierte Elektronen vor. Beim Erhitzen der Lösung bildet sich Natriumamid s. hierzu auch S. 109.



Verwendung: Zur Herstellung von Na_2O_2 (für Bleich- und Waschzwecke); NaNH_2 (z.B. zur Indigosynthese); für organische Synthesen; als Trockenmittel für Ether, Benzol u.a.; für Natriumdampf-Entladungslampen; in flüssiger Form als Kühlmittel in Kernreaktoren (schnelle Brüter), weil es einen niedrigeren Neutronen-Absorptionsquerschnitt besitzt.

Natrium-Verbindungen

NaCl, Natriumchlorid, Kochsalz, Steinsalz. *Vorkommen:* In Steinsalzlageren, Solquellen, im Meerwasser (3 %) und in allen Organismen. *Gewinnung:* Bergmännischer Abbau von Steinsalzlageren; Auflösung von Steinsalz mit Wasser und Eindampfen der „Sole“; durch Auskristallisieren aus Meerwasser. 100 g Wasser lösen bei 22 °C 35,8 g NaCl. *Verwendung:* Ausgangsmaterial für Na_2CO_3 , NaOH, Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ (Borax); für Chlorherstellung; für Speise- und Konservierungszwecke; im Gemisch mit Eis als Kältemischung (−21 °C).

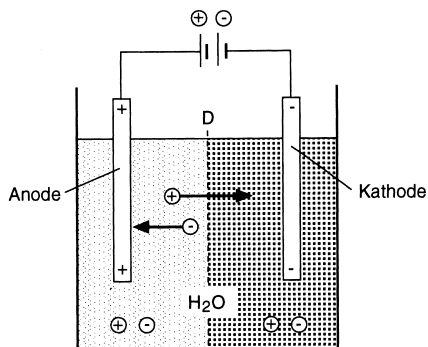


Abb. 17. (+) = Na^+ ; (–) = Cl^- ; D = Diaphragma

Anmerkung: Bei dieser Versuchsanordnung müssen Kathodenraum und Anodenraum durch ein Diaphragma voneinander getrennt werden, damit die Reaktionsprodukte nicht sofort miteinander reagieren. Über mögliche Reaktionen s. S. 167

NaOH, Natriumhydroxid, Ätznatron. *Herstellung:* Durch Elektrolyse einer wässrigen Lösung von NaCl (Chloralkalielektrolyse).

In einer wässrigen Lösung von NaCl liegen hydratisierte Na^+ -Kationen und Cl^- -Anionen vor.

(1.) „Diaphragma-Verfahren“ (Abb. 17)

Anodenvorgang: $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2 \text{e}^-$.

An der Anode geben die Cl^- -Ionen je ein Elektron ab. Zwei entladene (neutrale) Chloratome vereinigen sich zu einem Chlormolekül. Anode: Retortenkohle; Achesongraphit; Titan/Rutheniumdioxid.

Kathodenvorgang: $2 \text{Na}^+ + 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 + 2 \text{Na}^+ + 2 \text{OH}^-$.

An der Kathode werden Elektronen auf Wasserstoffatome der Wassermoleküle übertragen. Es bilden sich elektrisch neutrale H-Atome, die zu H_2 Molekülen kombinieren. Aus den Wassermolekülen entstehen ferner OH^- -Ionen. Man erhält **kein** metallisches Natrium! Weil Wasserstoff ein positiveres Normalpotential als Na hat, wird Wasser zersetzt. Kathode: Eisen.

Gesamtvorgang: $\text{NaCl} + 2 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{NaOH} + \text{H}_2 + \text{Cl}_2$.

Bei der Elektrolyse einer wässrigen NaCl-Lösung entstehen Natronlauge (NaOH), Chlorgas (Cl_2) und Wasserstoffgas (H_2).

(2.) „Amalgam-Verfahren“

Hier werden Anoden- und Kathodenvorgang in getrennten Zellen durchgeführt.

An der *Hg-Kathode* in der einen Zelle besitzt Wasserstoff eine hohe Überspannung und wird dadurch unedler; er bekommt ein negativeres Redoxpotenzial als Natrium. Damit wird die Reduktion von Na^+ zu Na^0 möglich. Das metallische Natrium bildet mit Quecksilber ein Amalgam (0,4 %ig).

In der zweiten Zelle ist Quecksilber als *Anode* geschaltet. Hier wird das Amalgam zu 20–50 %iger NaOH-Lösung und Wasserstoff zersetzt ($2 \text{ Na} + 2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ NaOH} + \text{H}_2$). Man erhält reine (chlorid-freie) NaOH.

NaOH ist in Wasser leicht löslich.

Verwendung: In wässriger Lösung als starke Base (Natronlauge). Es dient zur Farbstoff-, Kunstseiden- und Seifenfabrikation (s. Bd. II), ferner zur Gewinnung von Cellulose aus Holz und Stroh, zur Reinigung von Ölen und Fetten u.a. Es muss luftdicht aufbewahrt werden, weil es sich mit CO_2 zu Na_2CO_3 umsetzt.

Im Labor benutzt man gelegentlich NaOH als Trockenmittel und zum Absorbieren von CO_2 .

Beachte: Glasgeräte und Flaschen mit NaOH-Lösung dürfen nicht mit Glasstopfen verschlossen werden. Sie würden sich „festfressen“, weil NaOH in geringem Maße Glas löst.

Na_2SO_4 , Natriumsulfat: Als Glaubersalz kristallisiert es mit 10 H_2O . *Vorkommen:* In großen Lagern, im Meerwasser. *Herstellung:*



Es findet *Verwendung* in der Glas-, Farbstoff-, Textil- und Papierindustrie.

NaNO_3 , Natriumnitrat, Chilesalpeter. *Vorkommen:* Lagerstätten u.a. in Chile, Ägypten, Kleinasien, Kalifornien. *Technische Herstellung:*



NaNO_3 ist leichtlöslich in Wasser. *Verwendung* als Düngemittel.

Na_2CO_3 , Natriumcarbonat: *Vorkommen* als Soda $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10 \text{ H}_2\text{O}$ in einigen Salzen, Mineralwässern, in der Asche von Algen und Tangen. *Technische Herstellung: Solvay-Verfahren* (1863): In eine NH_3 -gesättigte Lösung von NaCl wird CO_2 eingeleitet. Es bildet sich schwerlösliches NaHCO_3 . Durch Glühen entsteht daraus Na_2CO_3 . *Das Verfahren beruht auf der Schwerlöslichkeit von NaHCO_3 .* Das freigesetzte CO_2 kann wieder eingesetzt und Ammoniakgas zurück gewonnen werden.



Verwendung: Als Ausgangssubstanz für andere Na-Verbindungen; in der Seifen-, Waschmittel- und Glasindustrie, als schwache Base im Labor.

Beachte: „Sodawasser“ ist eine Lösung von CO_2 in Wasser (= Sprudel).

NaHCO_3 , Natriumhydrogencarbonat (Natriumbicarbonat, Natron, Bullrichsalz): Entsteht beim Solvay-Verfahren. In Wasser schwerlöslich. *Verwendung* z.B. gegen überschüssige Magensäure, als Brause- und Backpulver. Zersetzt sich ab 100°C :



Na_2O_2 , Natriumperoxid bildet sich beim Verbrennen von Natrium an der Luft. Starkes Oxidationsmittel.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, Natriumdithionit (s. S. 152): Starkes Reduktionsmittel.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Natriumthiosulfat erhält man aus Na_2SO_3 durch Kochen mit Schwefel (s. S. 152). Dient als Fixiersalz in der Photographie, s. S. 175.

Kalium (K)

Geschichte: Kalium (von Kali aus dem arabischen al-qalya, „Pflanzenasche“). Es wurde 1807 von *Humphry Davy* durch Elektrolyse von schwach angefeuchteten Ätzalkalien zusammen mit Natrium gewonnen und Potassium (aus „Pottasche“) genannt. In Deutschland wurde der Namen Kalium von *Martin Heinrich Klaproth* 1796 eingeführt und übernommen.

Vorkommen: Als Feldspat $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$ und Glimmer, als KCl (Sylvin) in Kalisalzlagern, als $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carnallit), K_2SO_4 usw. Granit = Quarz + Feldspat und Glimmer

Herstellung: Schmelzelektrolyse von KOH .

Eigenschaften: Silberweißes, wachswieches Metall, das sich an der Luft sehr leicht oxidiert. Es wird unter Petroleum aufbewahrt. K ist reaktionsfähiger als Na und zersetzt Wasser so heftig, dass sich der freiwerdende Wasserstoff selbst entzündet:



An der Luft verbrennt es zu Kaliumdioxid KO_2 , einem Hyperoxid. Das Valenzelektron des K-Atoms lässt sich schon mit langwelligem UV-Licht abspalten (Alkaliphotozellen). Das in der Natur vorkommende Kalium-Isotop ^{40}K ist radioaktiv und eignet sich zur Altersbestimmung von Mineralien.

Kalium-Verbindungen

KCl, Kaliumchlorid: Vorkommen als Sylvin und Carnallit, $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Gewinnung aus Carnallit durch Behandeln mit Wasser, da KCl schwerer löslich ist als MgCl_2 . Es wird als Bestandteil der sog. *Abraumsalze* von Salzlagerstätten gewonnen. Findet *Verwendung* als Düngemittel. Es ist Ausgangsstoff für andere Kaliumverbindungen.

KOH, Kaliumhydroxid, Ätzkali. Herstellung:

(1.) Elektrolyse von wässriger KCl-Lösung (s. NaOH).

(2.) Kochen von K_2CO_3 mit gelöschtem Kalk (Kautifizieren von Pottasche):



KOH kann bei 350–400 °C unzersetzt sublimiert werden. Der Dampf besteht vorwiegend aus $(\text{KOH})_2$ -Molekülen. KOH ist stark hygroskopisch und absorbiert begierig CO_2 . Es ist eine sehr starke Base (wässrige Lösung = Kalilauge). Es findet u. a. bei der Seifenfabrikation und als Ätzmittel Verwendung.

KNO₃, Kaliumnitrat, Salpeter. Herstellung:

(1.) $\text{NaNO}_3 + \text{KCl} \longrightarrow \text{KNO}_3 + \text{NaCl}$

(2.) $2 \text{HNO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3 \longrightarrow 2 \text{KNO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$

Verwendung: Als Düngemittel, Bestandteil des Schwarzpulvers etc.

K₂CO₃, Kaliumcarbonat, Pottasche. Herstellung:

(1.) $2 \text{KOH} + \text{CO}_2 \longrightarrow \text{K}_2\text{CO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (Carbonisieren von KOH)

(2.) *Formiat-Pottasche-Verfahren.* Verfahren in drei Stufen:

a) $\text{K}_2\text{SO}_4 + \text{Ca}(\text{OH})_2 \longrightarrow \text{CaSO}_4 + 2 \text{KOH}$

b) $2 \text{KOH} + 2 \text{CO} \longrightarrow 2 \text{HCOOK}$

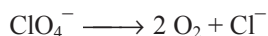
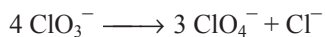
c) $2 \text{HCOOK} + 2 \text{KOH} + \text{O}_2 \longrightarrow 2 \text{K}_2\text{CO}_3 + 2 \text{H}_2\text{O}$

Verwendung: Zur Herstellung von Schmierseife und Kaliglas.

KClO₃, Kaliumchlorat: Herstellung durch Disproportionierungsreaktionen beim Einleiten von Cl_2 in heiße KOH:



KClO₃ gibt beim Erhitzen Sauerstoff ab: es disproportioniert in Cl^- und ClO_4^- ; bei stärkerem Erhitzen spaltet Perchlorat Sauerstoff ab:



Verwendung von KClO_3 : Als Antiseptikum, zur Zündholzfabrikation, zu pyrotechnischen Zwecken, zur Unkrautvernichtung, Herstellung von Kaliumperchlorat.

K_2SO_4 : Düngemittel.

Rubidium (Rb) und Cäsium (Cs)

Beide Elemente kommen als Begleiter der leichteren Homologen in sehr geringen Konzentrationen vor.

Geschichte: Entdeckt wurden sie von *Robert Bunsen* und *Gustav Robert Kirchhoff* mit der Spektralanalyse (1860). Sie wurden im Dürkheimer Mineralwasser entdeckt und auf Grund ihrer Spektren benannt (caesius = blaugrau und rubidius = dunkelrot). Die Herstellung von metallischem Caesium gelang zuerst *Carl Setterberg* (1882) durch Elektrolyse eines geschmolzenen Gemisches von Cäsium und Bariumcyanid. *R. Bunsen* gewann metallisches Rubidium durch Elektrolyse von geschmolzenem Chlorid.

Herstellung: Durch Reduktion der Hydroxide mit Mg im H_2 -Strom oder mit Ca im Vakuum oder durch Erhitzen der Dichromate im Hochvakuum bei 500 °C mit Zirkon. Sie können durch Schmelzelektrolyse erhalten werden.

Eigenschaften: Sie sind viel reaktionsfähiger als die leichteren Homologen. Mit O_2 bilden sie die Hyperoxide RbO_2 und CsO_2 . Ihre Verbindungen sind den Kalium-Verbindungen sehr ähnlich.

Wenn Atome von ^{133}Cs durch Mikrowellen angeregt werden, erreicht ihre Eigenschwingung exakt 9 192 631 770 Hertz. Seit 1967 wird die Sekunde weltweit durch die Schwingungsfrequenz des Cäsiums definiert. Rundfunk- und Fernsehsender, die Zeitansage im Telefon, die Bundesbahn u.a. empfangen „atomgenaue“ Zeitimpulse. Auch moderne Funkuhren vergleichen „ihre Zeit“ in bestimmten Abständen mit der Zeit des Funksignals, das seit 1973 von der Bundespost-Sendeanlage in Mainflingen bei Frankfurt als Zeitcode gesendet wird. Die Genauigkeit des Zeitcodes wird seit 1978 von „CS1“, der ersten Braunschweiger Cäsiumuhr überwacht. Da Cs und Rb bei Bestrahlung mit Licht Elektronen abgeben, lassen sie sich als optische Sensoren verwenden.

Francium (Fr)

Francium ist das schwerste Alkalimetall. In der Natur kommt es in sehr geringen Mengen als radioaktives Zerfallsprodukt von Actinium vor.

Geschichte: Im Jahre 1871 wurde von *Dmitri Iwanowitsch Mendelejew* die Existenz eines Elementes vorhergesagt, das den zu diesem Zeitpunkt noch leeren Platz innerhalb seines Periodensystems einnehmen würde. Er beschrieb es als Alkalimetall und gab ihm den Namen *Eka-Caesium*.

Erst 1939 konnte *Marguerite Perey* das Element als ein Isotop ^{223}Fr als Zerfallsprodukt von Actinium ^{227}Ac zweifelsfrei nachweisen. 1946 wurde *Francium* (von franz. *France* „Frankreich“) nach dem Vaterland der Entdeckerin benannt.

II. Hauptgruppe

Erdalkalimetalle (Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra)

Die Erdalkalimetalle bilden die II. Hauptgruppe des PSE. Sie enthalten **zwei** locker gebundene Valenzelektronen, nach deren Abgabe sie die Elektronenkonfiguration des jeweils davor stehenden Edelgases haben.

Wegen der — gegenüber den Alkalimetallen — größeren Kernladung und der verdoppelten Ladung der Ionen sind sie härter und haben u.a. höhere Dichten, Schmelz- und Siedepunkte als diese. Die Beständigkeit der Elemente nimmt an der Luft und gegenüber Wasser von *Beryllium* zum *Barium* hin ab. Calcium, Strontium und Barium müssen unter Luftabschluss (z.B. in Petroleum) aufbewahrt werden. Die Schnittflächen der Metalle zeigen silbrigen Glanz. Sie bedecken sich rasch mit einer matten Oxidschicht. Die Reaktivität zeigt deutliche graduelle Unterschiede. Die Löslichkeit der Hydroxide in Wasser nimmt von oben nach unten ab. CaSO_4 , SrSO_4 und BaSO_4 sind schwerlöslich. Dies gilt auch für die Fluoride, Carbonate, Phosphate und Oxalate. Leicht löslich sind Nitrate und Chloride.

Geschichte: Ätzkalk, CaO wurde durch Brennen von Kalkstein oder Marmor hergestellt und nach Ablöschen schon in sehr alten Zeiten als Baumörtel verwendet. Über den im Baugewerbe als „ungelöschten“ Kalk wird bereits im 1. Jd. berichtet.

Kalkoxid wurde als *Kalkerde* bezeichnet. Allgemein nannte man Metalloxide „Erden“.

Magnesiumoxid bekam am Anfang des 18. Jd.s den Namen „Bittererde“. MgSO_4 „Bittersalz“ wurde Ende des 17. Jd.s als Heilmittel eingesetzt. Bekannt war auch BaSO_4 (Schwerspat, Baryt).

Die freien Erdalkalimetalle wurden erstmals 1808 von *Henry Davy* durch Elektrolyse der schwach angesäuerten Hydroxide und unter Verwendung von Quecksilber, d.h. der Amalgame, als Kathode hergestellt.

Beryllium nimmt in der Gruppe eine Sonderstellung ein. Es zeigt eine deutliche Schrägbeziehung zum Aluminium, dem zweiten Element der III. Hauptgruppe. Beryllium bildet in seinen Verbindungen Bindungen mit stark kovalentem Anteil aus. $\text{Be}(\text{OH})_2$ ist eine amphotere Substanz. In Richtung zum Radium nimmt der basische Charakter der Oxide und Hydroxide kontinuierlich zu. $\text{Ra}(\text{OH})_2$ ist daher schon stark basisch. Tabelle 9 enthält weitere wichtige Daten.

Tabelle 9. Eigenschaften der Erdalkalimetalle

Name	Beryllium	Magnesium	Calcium	Strontium	Barium	Radium
Elektronenkonfiguration	[He]2s ²	[Ne]3s ²	[Ar]4s ²	[Kr]5s ²	[Xe]6s ²	[Rn]7s ²
Schmp. [°C]	1280	650	838	770	714	700
Sdp. [°C]	2480	1110	1490	1380	1640	1530
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	900	740	590	550	502	–
Atomradius [pm] im Metall	112	160	197	215	221	–
Ionenradius [pm]	30	65	94	110	134	143
Hydratationsenthalpie [kJ/mol]	–2457,8	–1892,5	–1562,6	–1414,8	–1273,7	–1231
Basenstärke der Hydroxide	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Löslichkeit der Hydroxide	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Löslichkeit der Sulfate	_____	_____	_____	_____	_____	_____
Löslichkeit der Carbonate	_____	_____	_____	_____	_____	_____

Beryllium (Be)

Geschichte: Der Chemiker *Louis-Nicolas Vauquelin* entdeckte 1798 das Beryllium in Form seines Oxids aus den Edelsteinen Beryll und Smaragd. Kurz darauf stellte *Martin Heinrich Klaproth* die gleiche Verbindung her, welche er Beryllium (nach dem Mineral Beryll) nannte.

Reines Beryllium wurde erstmals 1899 von *Paul Marie Alfred Lebeau* durch Schmelzflusselektrolyse von Natriumtetrafluoridoberyllat ($\text{Na}_2[\text{BeF}_4]$) hergestellt.

Vorkommen: Das seltene Metall kommt hauptsächlich als Beryll vor: $\text{Be}_3\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{18} \equiv 3 \text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6 \text{SiO}_2$. Chromhaltiger Beryll = Smaragd (grün), eisenhaltiger Beryll = Aquamarin (hellblau).

Herstellung:

(1.) *Technisch:* Schmelzelektrolyse von basischem Berylliumfluorid ($2 \text{BeO} \cdot 5 \text{BeF}_2$) im Gemisch mit BeF_2 bei Temperaturen oberhalb 1285°C . Be fällt in kompakten Stücken an.



Physikalische Eigenschaften: Beryllium ist ein stahlgraues, sehr hartes, bei 25°C sprödes Metall. Es kristallisiert in der hexagonal dichtesten Kugelpackung mit einem kovalenten Bindungsanteil.

Chemische Eigenschaften: Beryllium verbrennt beim Erhitzen zu BeO. Mit Wasser bildet sich eine dünne zusammenhängende Hydroxidschicht. Es löst sich in verdünnten nichtoxidierenden Säuren wie HCl, H_2SO_4 unter H_2 -Entwicklung. Oxidierende Säuren erzeugen in der Kälte eine dünne BeO-Schicht und greifen das darunterliegende Metall nicht an. Beryllium löst sich als einziges Element der Gruppe in Alkalilaugen.

Verwendung: Als Legierungsbestandteil, z.B. Be/Cu-Legierung; Berylliumbronze erzeugt bei harten Schlägen keine Funken, als Austrittsfenster für Röntgenstrahlen; als Neutronenquelle und Konstruktionsmaterial für Kernreaktoren (hoher Schmp, niedriger Neutronen-Absorptionsquerschnitt) usw. In Form von BeO (Schmp. 2530°C , als feuerfester Werkstoff z.B. bei der Auskleidung von Raketentriebwerken usw.

Beryllium-Verbindungen

Beryllium kann formal zwei kovalente Bindungen ausbilden. In Verbindungen wie BeX_2 besitzt es jedoch nur ein Elektronenquartett. Die Elektronenkonfiguration von Neon erreicht es auf folgenden Wegen:

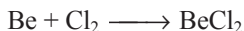
(1.) Durch *Adduktbildung* mit Donormolekülen wie Ethern, Ketonen, Cl^- -Ionen.
Beispiel: $\text{BeCl}_2 \cdot 2 \text{OR}_2$.

(2.) Durch Ausbildung von *Doppelbindungen* (p_π - p_π -Bindungen). *Beispiel:* BeCl_2 und $(\text{BeCl}_2)_2$.

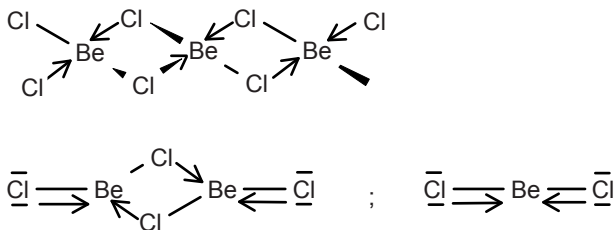
(3.) Durch Ausbildung von *Dreizentren-Zweielektronen-Bindungen*. Hierbei werden drei Atome durch zwei Elektronen zusammengehalten. *Beispiele:* $(\text{BeH}_2)_x$, $(\text{Be}(\text{CH}_3)_2)_x$.

(4.) Durch *Polymerisation*. *Beispiel:* $(\text{BeCl}_2)_x$.

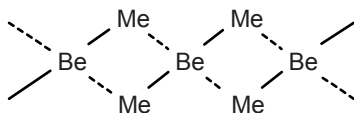
BeCl_2 , Berylliumchlorid: Bildungsreaktion:



Es ist hydrolyseempfindlich, sublimierbar und kann als Lewis-Säure zwei Donormoleküle addieren (daher löslich in Alkohol, Ether u.a.). Festes BeCl_2 ist polymer, die Verknüpfung erfolgt über Chlorbrücken. Bei 560 °C existieren im Dampf dimere und bei 750 °C monomere Moleküle:



BeR_2 , Berylliumorganyle: Sie entstehen bei der Reaktion von z.B. BeCl_2 mit Lithiumorganylen oder Grignard-Verbindungen. *Beispiel:* $\text{Be}(\text{CH}_3)_2$. Dimere Moleküle existieren nur im Dampf. Im festen Zustand ist die Substanz polymer. Da sie eine **Elektronenmangelverbindung** ist, werden die Moleküle wieder durch Dreizentren-Bindungen verknüpft. S. hierzu S. 70.



Magnesium (Mg)

Magnesium nimmt in der II. Hauptgruppe eine Mittelstellung ein. Es bildet Salze mit Mg^{2+} -Ionen. Seine Verbindungen zeigen jedoch noch etwas kovalenten Charakter. In Wasser liegen Hexaqua-Komplexe vor: $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Magnesium ist ein für Menschen, Tiere und Pflanzen lebensnotwendiges Element.

Geschichte: Magnesiumverbindungen (griech. μαγνησιη λιθός „Magnetstein“) wurde zuerst von *Joseph Black* 1755 untersucht. 1828 gelang es *Antoine Bussy* Magnesium durch Reduktion von Magnesiumchlorid mit Kalium in Reinform darzustellen.

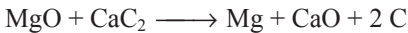
Vorkommen: Nur in kationisch gebundenem Zustand als Carbonat, Chlorid, Silicat und Sulfat, z. B. Bitterwässer: Marienbad, Bad Kissingen.

$\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 = \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (Dolomit); MgCO_3 (Magnesit, Bitterspat); $\text{MgSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (Kieserit); $\text{KMgCl}_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O} = \text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Carnallit); im Meerwasser als MgCl_2 , MgBr_2 , MgSO_4 ; als Bestandteil des Chlorophylls.

Herstellung

(1.) *Schmelzflusselektrolyse* von wasserfreiem MgCl_2 bei ca. 700 °C mit einem Flussmittel (NaCl , KCl , CaCl_2 , CaF_2). Anode: Graphit; Kathode: Eisen.

(2.) „Carbothermisches“ Verfahren:



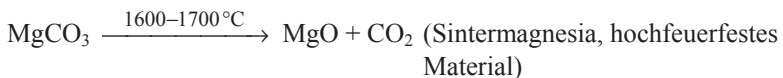
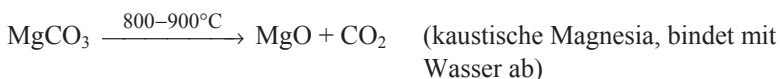
bei 2000 °C im Lichtbogen. Anstelle von CaC_2 kann auch Koks eingesetzt werden.

Verwendung: Wegen seines geringen spez. Gewichts als Legierungsbestandteil, z.B. in Hydronalium, Duraluminium, Elektronmetallen. Letztere enthalten mehr als 90 % Mg neben Al, Zn, Cu, Si. Sie sind unempfindlich gegenüber alkalischen Lösungen und HF. Gegenüber Eisen erzielt man eine Gewichtersparnis von 80 %! Als Bestandteil von Blitzlichtpulver und Feuerwerkskörpern, da es mit blendend weißer Flamme verbrennt. Verwendet wird es auch als starkes Reduktionsmittel. Magnesium wird als *Wundermetall* der Zukunft angesehen. Vor allem in der Automobilindustrie wird ihm eine große Karriere vorausgesagt.

Chemische Eigenschaften: Mg überzieht sich an der Luft mit einer dünnen, zusammenhängenden Oxidschicht. Mit kaltem Wasser bildet sich eine $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -Schuttschicht. An der Luft verbrennt es zu MgO und Mg_3N_2 .

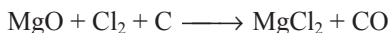
Magnesium ist ein ziemlich unedles Metall. Es löst sich in verdünnten Säuren. Unlöslich ist es in Laugen. Es ist nicht amphoter.

Magnesium-Verbindungen



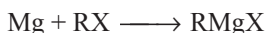
Mg(OH)₂, Magnesiumhydroxid:

MgCl₂, Magnesiumchlorid: Als Carnallit, natürlich und durch Eindampfen der Endlaugen bei der KCl-Gewinnung, oder nach



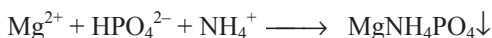
MgSO₄ · 7 H₂O, Magnesiumsulfat, Bittersalz ist das meistgebrauchte Mg-Salz. Es ist ein farbloses bis weißes, kristallines Pulver, leicht löslich in Wasser und mit bitter-salzartigem Geschmack. Es wird als pharmazeutisches Abführmittel benutzt.

RMgX, Grignard-Verbindungen: R = Kohlenwasserstoffrest, X = Halogen. Sie entstehen nach der Gleichung:



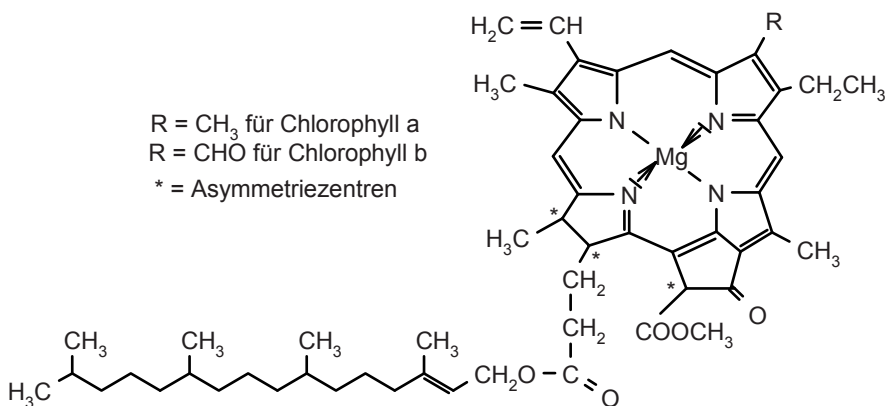
in Donor-Lösemitteln wie Ether. Die Substanzen sind gute Alkylierungs- und Arylierungsmittel (s. Bd. II).

Magnesiummixture heißt ein Reagenz zum Nachweis von Phosphat-Ionen. Es ist eine Lösung von Magnesium-Ionen in einer NH₄⁺/NH₃-Mischung:



(unter dem Mikroskop, Sternchen- oder Sargdeckelform)

Ein wichtiger Magnesium-Komplex ist das ***Chlorophyll***. Es bezeichnet eine Klasse natürlicher Farbstoffe, die von Organismen gebildet werden, die Photosynthese betreiben. Insbesondere Pflanzen erlangen ihre grüne Farbe durch Chlorophyllmoleküle.



Calcium (Ca)

Calcium ist mit 3,4 % das dritthäufigste Metall in der Erdrinde.

Geschichte: Calcium leitet sich vom lateinischen „calx“ ab. So bezeichneten die Römer Kalkstein, Kreide und den daraus hergestellten Mörtel.

Elementares Calcium gewann erstmals *Humphry Davy* 1808 durch Abdampfen des Quecksilbers aus elektrolytisch gewonnenem Calciumamalgam.

Vorkommen: Sehr verbreitet als Carbonat CaCO_3 (Kalkstein, Kreide, Marmor), $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2 \equiv \text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (Dolomit), Sulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Gips, Alabaster), in Calciumsilicaten, als Calciumphosphate $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ (Phosphorit), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \equiv 3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (Apatit), und als Calciumfluorid CaF_2 (Flussspat, Fluorit) und in Knochen.

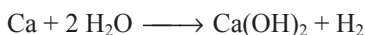
Herstellung:

(1.) *Schmelzflusselektrolyse* von CaCl_2 (mit CaF_2 und KCl als Flussmittel) bei 700°C in eisernen Gefäßen. Als Anode benutzt man Kohleplatten, als Kathode einen Eisenstab („Berührungselektrode“).

(2.) *Chemisch:*



Eigenschaften: Weißes, weiches, glänzendes Metall, das sich an der Luft mit einer Oxidschicht überzieht. Bei Zimmertemperatur beobachtet man langsame, beim Erhitzen schnelle Reaktion mit O_2 und den Halogenen. Calcium zersetzt Wasser beim Erwärmen:



An der Luft verbrennt es zu CaO und Ca_3N_2 . Als starkes Reduktionsmittel reduziert es z.B. Cr_2O_3 zu $\text{Cr}(0)$.

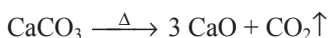
Calcium ist sehr reaktionsfreudig. Es kommt in seinen Verbindungen nur als Ca^{2+} vor.

Es gehört zu den Elektrolyten des Blutserums (etwa 100 mg Ca/1000 ml Blut).

Calcium-Verbindungen

CaH_2 , Calciumhydrid Reduktionsmittel in der organischen Chemie.

CaO , Calciumoxid gebrannter Kalk, wird durch Glühen von CaCO_3 (Kalkstein) bei $900\text{--}1000^\circ\text{C}$ in Öfen hergestellt (Kalkbrennen):



Ca(OH)_2 , Calciumhydroxid gelöschter Kalk, entsteht beim Anrühren von CaO mit H_2O unter starker Wärmeentwicklung und unter Aufblähen; $\Delta H = -62,8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. *Verwendung:* Zur Desinfektion, für Bauzwecke, zur Glasherstellung, zur Entschwefelung der Abluft von Kohlekraftwerken ($\longrightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$).

Chlorkalk (Calciumchlorid-hypochlorid, Bleichkalk): $3 \text{CaCl(OCI)} \cdot \text{Ca(OH)}_2 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$. *Herstellung:* Einleiten von Cl_2 in pulverigen, gelöschten Kalk. *Verwendung:* Zum Bleichen von Zellstoff, Papier, Textilien, zur Desinfektion. Enthält 25–36 % „wirksames Chlor“.

CaSO_4 , Calciumsulfat kommt in der Natur vor als Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, und kristallwasserfrei als Anhydrit, CaSO_4 . Gips verliert bei 120–130 °C Kristallwasser und bildet den gebrannten Gips, $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ („Stuckgips“).



Mit Wasser angerührt, erhärtet dieser rasch zu einer festen, aus verfilzten Nadelchen bestehenden Masse. Dieser Vorgang ist mit einer Ausdehnung von ca. 1 % verbunden. Findet Verwendung im Baugewerbe und Kunsthandwerk.

Wird Gips auf ca. 650 °C erhitzt, erhält man ein wasserfreies, langsam abbindendes Produkt, den „totgebrannten“ Gips. Beim Erhitzen auf 900–1100 °C entsteht der Estrichgips, Baugips, Mörtelgips (feste Lösung von CaO in CaSO_4). Dieser erstarrt beim Anrühren mit Wasser zu einer wetterbeständigen, harten, dichten Masse. Estrichgips + Wasser + Sand \longrightarrow Gipsmörtel; Estrichgips + Wasser + Kies \longrightarrow Gipsbeton.

CaSO_4 ist etwas wasserlöslich; eine gesättigte Lösung dient als Reagenz auf Sr- und Ba-Ionen, deren schwerer lösliche Sulfate damit ausgefällt werden können.

Herstellung von CaSO_4 :



CaSO_4 bedingt die **bleibende (permanente) Härte des Wassers**. Sie kann z.B. durch Sodazusatz entfernt werden:



Heute führt man die Wasserentsalzung meist mit Ionenaustauschern durch.

Anmerkung: Die Wasserhärte wird in „Grad deutscher Härte“ angegeben: $1^\circ \text{dH} \hat{=} 10 \text{ mg CaO in } 1000 \text{ mL H}_2\text{O} = 7,14 \text{ mg Ca}^{2+}/\text{L}$.

Bei dieser Festlegung der „Härte“ werden alle härtebildenden Ionen auf CaO umgerechnet. Dies gilt also für andere lösliche Salze der Erdalkalien, des Eisens und Mangans, die sich durch Erhitzen nicht entfernen lassen.

Die *Gesamthärte* ist die Summe von *temporärer* und *permanenter Härte*.

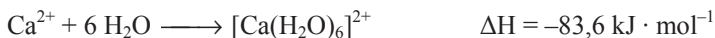
$\text{dH}^\circ \leq 5$	= weiches Wasser
$\text{dH}^\circ 5\text{--}15$	= mittelhartes Wasser
$\text{dH}^\circ 15\text{--}25$	= hartes Wasser
$\text{dH}^\circ > 25$	= sehr hartes Wasser

Die Wasserhärte wird komplexometrisch durch Titration der Ca^{2+} und Mg^{2+} -Ionen mit 0,1 M Natrium-EDTA-Lösung bestimmt.

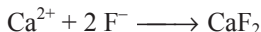
Die Wasserhärte lässt sich reduzieren oder beseitigen durch z.B. Destillation, Ausfällen der Ionen mit Soda oder Natriumphosphat oder durch Entsalzen mit Ionenaustauschern.

CaCl_2 , Calciumchlorid kristallisiert wasserhaltig als Hexahydrat $\text{CaCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$. Wasserfrei ist es ein gutes Trockenmittel. Es ist ein Abfallprodukt bei der Soda-Herstellung nach Solvay. Man gewinnt es auch aus CaCO_3 mit HCl.

Beim Auflösen von CaCl_2 in Wasser wird viel Wärme verbraucht. Mit Eis können Kältemischungen bis -50°C hergestellt werden.



CaF_2 , Calciumfluorid, Flussspat dient als Flussmittel bei der Herstellung von Metallen aus Erzen. Es wird ferner benutzt bei metallurgischen Prozessen und als Trübungsmittel bei der Porzellanfabrikation. Es ist in Wasser unlöslich! Calciumfluorid-Gitter s. Abb. 65 S. 208. *Herstellung*:



CaCO_3 , Calciumcarbonat, Kalk kommt in drei kristallisierten Modifikationen vor: *Calcit* (Kalkspat) = rhomboedrisch, *Aragonit* = rhombisch, *Vaterit* = rhombisch. *Calcit ist die beständigste Form*. Es kommt kristallinisch vor als Kalkstein, Marmor, Dolomit, Muschelkalk, Kreide. *Eigenschaften*: weiße, fast unlösliche Substanz. In kohlensäurehaltigem Wasser gut löslich unter Bildung des leichtlöslichen $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$:



Beim Eindunsten oder Kochen der Lösung fällt CaCO_3 wieder aus. Hierauf beruht die Bildung von Kesselstein und Tropfsteinen in Tropfsteinhöhlen. *Verwendung*: zu Bauzwecken, zur Glasherstellung usw.

$\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, Calciumhydrogencarbonat (Calciumbicarbonat) bedingt die **temporäre Härte des Wassers**. Beim Kochen verschwindet sie:

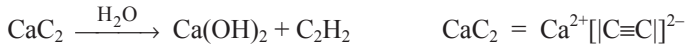


Über *permanente Härte* s. CaSO_4 .

CaC_2 , Calciumcarbid wird im elektrischen Ofen bei ca. 3000°C aus Kalk und Koks gewonnen:



Es ist ein starkes Reduktionsmittel; es dient zur Herstellung von CaCN_2 und Acetylen (Ethin):



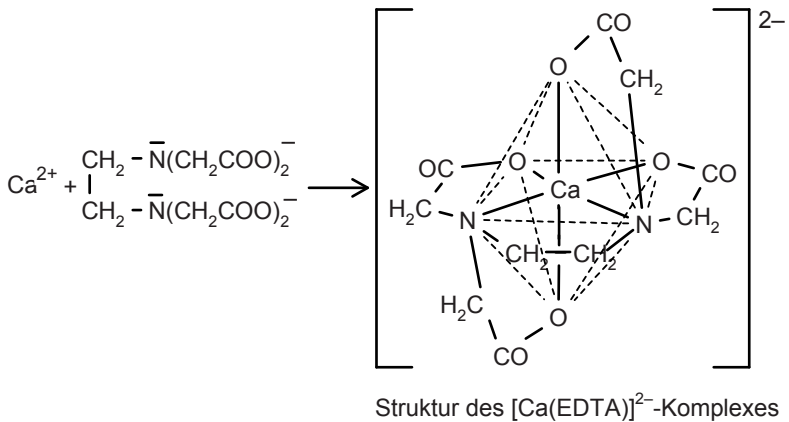
CaCN₂, Calciumcyanamid entsteht nach der Gleichung:



bei 1100 °C. Seine Düngewirkung beruht auf der Zersetzung durch Wasser zu Ammoniak:



Calciumkomplexe: Calcium zeigt nur wenig Neigung zur Komplexbildung. Ein stabiler Komplex, der sich auch zur titrimetrischen Bestimmung von Calcium eignet, entsteht mit Ethylendiamintetraacetat (EDTA):

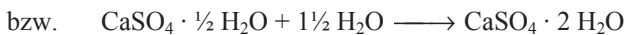


Wichtige stabile Komplexe bilden sich auch mit Polyphosphaten (sie dienen z.B. zur Wasserenthärtung).

Mörtel

Mörtel heißen Bindemittel, welche mit Wasser angerührt erhärten (abbinden).

Luftmörtel, z.B. Kalk, Gips werden von Wasser angegriffen. Der Abbindeprozess wird für Kalk- bzw. Gips-Mörtel durch folgende Gleichungen beschrieben:



Wassermörtel (z.B. Portlandzement, Tonerdezement) werden von Wasser nicht angegriffen. **Zement** (Portlandzement) wird aus Kalkstein, Sand und Ton (Aluminiumsilicat) durch Brennen bei 1400 °C gewonnen. Zusammensetzung: CaO (58–66 %), SiO₂ (18–26 %), Al₂O₃ (4–12 %), Fe₂O₃ (2–5 %). **Beton** ist ein Gemisch aus Zement und Kies.

Strontium (Sr)

Strontium steht in seinen chemischen Eigenschaften in der Mitte zwischen Calcium und Barium.

Geschichte: Strontium (benannt nach dem Fundort des Minerals „Strontianit“ in Schottland „Strontian“) wurde 1798 von *M. H. Klaproth* nachgewiesen und 1808 von *H. Davy* durch Elektrolyse hergestellt.

Vorkommen: als SrCO₃ (Strontianit) und SrSO₄ (Coelestin).

Herstellung: Schmelzflusselektrolyse von SrCl₂ (aus SrCO₃ + HCl) mit KCl als Flussmittel.

Verwendung: Strontiumsalze finden bei der Herstellung von bengalischem Feuer („Rotfeuer“) Verwendung.

Beachte: SrCl₂ ist im Unterschied zu BaCl₂ in Alkohol löslich.

Barium (Ba)

Geschichte: Barium (griech. βαρύς: „schwer“, bezeichnet nach dem Mineral Baryt) wurde 1774 von *C. W. Scheele* entdeckt.

Metallisches verunreinigtes Barium wurde erstmals 1808 von *Sir Humphry Davy* durch Elektrolyse von Bariumoxid und Quecksilberoxid hergestellt.

Die Reinsynthese erfolgte 1855 durch *Robert Bunsen* und *Augustus Matthiessen* durch Schmelzelektrolyse eines Gemisches aus Barium- und Ammoniumchlorid.

Vorkommen: als BaSO₄ (Schwerspat, Baryt), BaCO₃ (Witherit).

Herstellung: Reduktion von BaO mit Al oder Si bei 1200 °C im Vakuum.

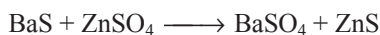
Eigenschaften: weißes Metall, das sich an der Luft zu BaO oxidiert. Unter den Erdalkalimetallen zeigt es die größte Ähnlichkeit mit den Alkalimetallen.

Barium-Verbindungen

BaSO₄, Bariumsulfat, Schwerspat, Baryt: Schwerlösliche Substanz; $c(\text{Ba}^{2+}) \cdot c(\text{SO}_4^{2-}) = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = \text{Lp}_{\text{BaSO}_4}$. Ausgangsmaterial für die meisten anderen Ba-Verbindungen:



Verwendung: als Anstrichfarbe (Permanentweiß), Füllmittel für Papier. Bei der Röntgendurchleuchtung von Magen und Darm dient es als Kontrastmittel. Die weiße Anstrichfarbe „Lithopone“ entsteht aus BaS und ZnSO₄:



Ba(OH)₂, Bariumhydroxid entsteht durch Erhitzen von BaCO₃ mit Kohlenstoff und Wasserdampf:

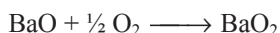


oder durch Reaktion von BaO mit Wasser. Die wässrige Lösung (Barytwasser) ist eine starke Base.

BaO, Bariumoxid kristallisiert im NaCl-Gitter und ist ein starkes alkalisches Trockenmittel. Bildungsreaktion:



BaO₂, Bariumperoxid entsteht nach:



Es gibt beim Glühen O₂ ab. Bei der Umsetzung mit H₂SO₄ wird Wasserstoffperoxid, H₂O₂, frei.

Beachte: Die löslichen Bariumsalze sind stark giftig! Sie sind Herzgifte und erzeugen Krämpfe. Verwendet werden sie als Ratten- und Mäuse-Gift)

Radium (Ra)

Geschichte: Radium (lat. radius „Strahl“, wegen seiner Radioaktivität) wurde 1898 von dem Ehepaar Marie und Pierre Curie in Gemeinschaft mit Gustave Bémont in der Pechblende entdeckt.

Vorkommen: in der Pechblende (UO₂) als radioaktives Zerfallsprodukt von ²³⁸U u.a.

Gewinnung: Durch Zusatz von Ba-Salz fällt man Ra und Ba als Sulfate und trennt beide anschließend durch fraktionierte Kristallisation der Bromide bzw. Chromate.

Metallisches Radium erhält man durch Elektrolyse seiner Salzlösungen mit einer Hg-Kathode und anschließender Zersetzung des entstandenen Amalgams bei 400–700 °C in H₂-Atmosphäre.

Erfolgreich ist auch eine Reduktion von RaO mit Al im Hochvakuum bei 1200 °C.

Eigenschaften: In seinen chemischen Eigenschaften ähnelt es dem Barium.

Metallisches Radium ist stark radioaktiv, es leuchtet im Dunklen.

III. Hauptgruppe

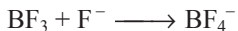
Borgruppe (B, Al, Ga, In, Tl)

Die Elemente der Borgruppe bilden die III. Hauptgruppe des PSE. Sie haben die Valenzelektronenkonfiguration $n s^2 p^1$ und können somit maximal drei Elektronen abgeben bzw. zur Bindungsbildung benutzen.

Bor nimmt in dieser Gruppe eine Sonderstellung ein. Es ist ein Nichtmetall und bildet **nur kovalente Bindungen**. Als kristallisiertes Bor zeigt es Halbmetall-Eigenschaften. Bor leitet bei 22 °C den elektrischen Strom sehr schlecht. Die Leitfähigkeit nimmt mit steigender Temperatur zu. **Es gibt keine B^{3+} -Ionen!** In Verbindungen wie BX_3 (X = einwertiger Ligand) versucht Bor, seinen Elektronenmangel auf verschiedene Weise zu beheben.

a) In BX_3 -Verbindungen, in denen X freie Elektronenpaare besitzt, bilden sich $p_\pi-p_\pi$ -Bindungen aus.

b) BX_3 -Verbindungen sind Lewis-Säuren. Durch Adduktbildung erhöht Bor seine Koordinationszahl von drei auf vier und seine Elektronenzahl von sechs auf acht:



c) Bei den Borwasserstoffen werden schließlich drei Atome mit nur zwei Elektronen mit Hilfe von Dreizentrenbindungen miteinander verknüpft.

Die sog. Schrägbeziehung im PSE ist besonders stark ausgeprägt zwischen Bor und Silicium, dem zweiten Element der IV. Hauptgruppe.

Wie in den Hauptgruppen üblich, nimmt der Metallcharakter von oben nach unten zu.

Interessant ist, dass Thallium sowohl einwertig, Tl^+ , als auch dreiwertig, Tl^{3+} , vorkommt.

Thallium in der Oxidationsstufe +3 ist ein starkes Oxidationsmittel.

Tabelle 10 enthält weitere wichtige Daten.

Tabelle 10. Eigenschaften der Elemente der Borgruppe

Name	Bor	Aluminium	Gallium	Indium	Thallium
Elektronenkonfiguration	[He]2s ² 2p ¹	[Ne]3s ² 3p ¹	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹
Schmp. [°C]	(2300)	660	30	156	303
Sdp. [°C]	3900	2450	2400	2000	1440
Normalpotenzial [V]	–	–1,706	–0,560	0,338	0,336 (für Tl ⁺)
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	800	580	580	560	590
Atomradius [pm]	79	143	122	136	170
Ionenradius [pm] (+III)	16	45	62	81	95
Elektronegativität	2,0	1,5	1,6	1,7	1,8
Metallcharakter	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(I)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(III)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Basischer Charakter der Oxide	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Chloride	_____	_____	_____	_____	_____

Bor (B)

Geschichte: Lange bekannt ist der Borax (griech. βοραχον bzw. lat. borax „borsaures Natron“). 1702 setzte *Wilhelm Homberg* mit Schwefelsäure *Borsäure* frei, die als „sal sedativum hombergi“ in der Pharmazie Bedeutung fand.

Das elementare Bor wurde unrein zuerst 1808 von *Joseph Louis Gay-Lussac* und *Louis Jacques Thenard* durch Reduktion des Oxids mit Kalium und auch von *Sir Henry Davy* anschließend elektrolytisch hergestellt. 1909 gelang dem Amerikaner *William Weintraub* die Herstellung von reinem, kristallinem Bor durch Schmelzen von „amphoterem Bor“ im Vakuum.

Durch Umschmelzen mit Aluminium von „amorphem Bor“ oder durch Reduktion von B_2O_3 mit Aluminium erhält man das gleiche Ergebnis

Vorkommen: Bor kommt nur mit Sauerstoff verbunden in der Natur vor. Als H_3BO_3 , Borsäure, Sassolin und in Salzen von Borsäuren der allgemeinen Formel $H_{n-2}B_nO_{2n-1}$ vor allem als $Na_2B_4O_7 \cdot 4 H_2O$, Kernit, oder $Na_2B_4O_7 \cdot 10 H_2O$, Borax, usw.

Herstellung: Als **amorphes** Bor fällt es bei der Reduktion von B_2O_3 mit Mg oder Na an. Es wird auch durch Schmelzflusselektrolyse von KBF_4 mit KCl als Flussmittel hergestellt. Als sog. **kristallisiertes** Bor entsteht es z.B. bei der thermischen Zersetzung von BI_3 an 800–1000 °C heißen Metalloberflächen aus Wolfram oder Tantal. Es entsteht auch bei der Reduktion von Borhalogeniden:



Eigenschaften: Kristallisiertes Bor (Bordiamant) ist härter als Korund ($\alpha-Al_2O_3$). Die verschiedenen Gitterstrukturen enthalten das Bor in Form von B_{12} -**Ikosaedern** (Zwanzigflächner) angeordnet.

Bor ist sehr reaktionsträge und reagiert erst bei höheren Temperaturen. Mit den Elementen Chlor, Brom und Schwefel reagiert es oberhalb 700 °C zu den Verbindungen BCl_3 , BBr_3 und B_2S_3 . An der Luft verbrennt es bei ca. 700 °C zu Bortrioxid, B_2O_3 . Oberhalb 900 °C entsteht Borstickstoff, $(BN)_x$. Beim Schmelzen mit KOH oder NaOH entstehen unter H_2 -Entwicklung die entsprechenden Borate und Metaborate. Beim Erhitzen mit Metallen bilden sich **Boride**, wie z.B. MB_4 , MB_6 und MB_{12} .

Bor-Verbindungen

Borwasserstoffe, Borane

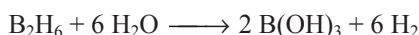
Die Borane lassen sich in Gruppen einteilen:





Der einfachste denkbare Borwasserstoff, BH_3 , ist nicht existenzfähig. Es gibt jedoch Addukte von ihm, z.B. $\text{BH}_3 \cdot \text{NH}_3$.

B_2H_6 , Diboran, ist der einfachste stabile Borwasserstoff. Mit Wasser reagiert es nach der Gleichung:



B_2H_6 hat die in Abb. 18 angegebene Struktur.

Die Substanz ist eine **Elektronenmangelverbindung**. Um nämlich die beiden Boratome über zwei Wasserstoffbrücken zu verknüpfen, stehen den Bindungspartnern jeweils nur zwei Elektronen zur Verfügung. Die Bindungstheorie erklärt diesen Sachverhalt durch die Ausbildung von sog. **Dreizentrenbindungen**. Bei der Anwendung der MO-Theorie auf zwei Atome entstehen ein bindendes und ein lockerndes Molekülorbital. Werden nun in einem Molekül wie dem B_2H_6 drei Atome miteinander verbunden, lässt sich ein **drittes** Molekülorbital konstruieren, dessen Energie zwischen den beiden anderen MO liegt und keinen Beitrag zur Bindung leistet. Es heißt daher **nichtbindendes Molekülorbital**. Auf diese Weise genügen auch in diesem speziellen Fall **zwei Elektronen** im bindenden MO, um **drei Atome** miteinander zu verknüpfen. Im B_2H_6 haben wir eine **Dreizentren-Zweielektronen-Bindung** ($3c2e$ -Bindung, Abb. 19).

Diboran, B_2H_6 , ist das klassische Beispiel für eine **Mehrzentrenbindung** (im engeren Sinne) = „Elektronenmangelverbindung“. Davon zu unterscheiden sind die MO in einem mehratomigen Molekül. Auch hier gehören die Bindungselektronen dem gesamten Molekül, sind also Teil eines Mehrzentrenbindungssystems.

In den Polyboranen gibt es außer den B–H–B- auch B–B–B-Dreizentrenbindungen. Bei einigen erkennt man Teilstrukturen des Ikosaeders.

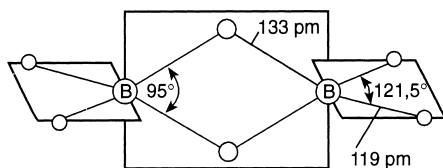


Abb. 18. Struktur von B_2H_6

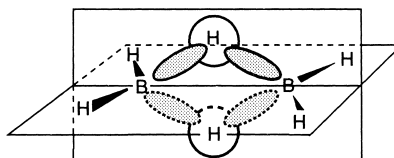
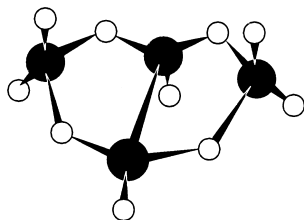
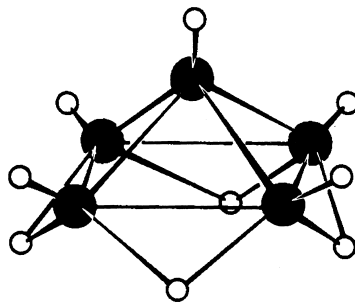


Abb. 19. Schematische Darstellung des Zustandekommens der B–H–B-Bindungen

Abb. 20. Struktur von B_4H_{10} Abb. 21. Struktur von B_5H_9

Herstellung der Borane

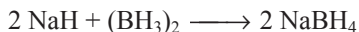
B_2H_6 entsteht z.B. bei der Reduktion von BCl_3 mit $LiAlH_4$ (Lithiumalanat), Lithiumaluminiumhydrid oder technisch durch Hydrierung von B_2O_3 bei Anwesenheit von $Al/AlCl_3$ als Katalysator, Temperaturen oberhalb $150\text{ }^\circ\text{C}$ und einem H_2 -Druck von 750 bar.

B_4H_{10} (Abb. 20) und B_6H_{10} entstehen z.B. bei der Einwirkung von H_3PO_4 , Orthophosphorsäure, auf Magnesiumborid.

Thermische Zersetzung von B_2H_6 liefert B_4H_{10} , B_5H_9 (Abb. 21) usw. in unterschiedlichen Konzentrationen.

Eigenschaften der Borane

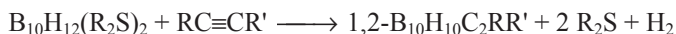
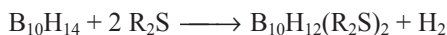
Die flüssigen und gasförmigen Borane haben einen widerlichen Geruch. Sie sind alle mehr oder weniger oxidabel. Sie sind zugänglich für Additions-, Substitutions-, Reduktions- und Oxidationsreaktionen. Borane bilden auch Anionen, die Boranate. Ein wichtiges Monoboratan ist das salzartige, wasserlösliche $Na^+BH_4^-$, **Natriumboratan**, **Natriumborhydrid** das als Reduktionsmittel verwendet wird. Es entsteht z.B. nach der Gleichung:



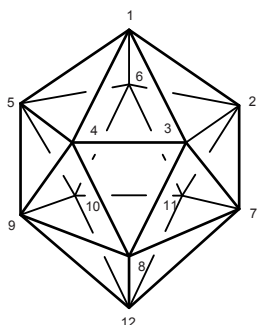
Carborane

Ersetzt man in Boran-Anionen wie $B_6H_6^{2-}$ je zwei B^- -Anionen durch zwei (isostere) C-Atome, erhält man ungeladene „Carborane“, z.B. $B_4C_2H_6$, allgemein $B_{n-2}C_2H_n$ mit $n = 5$ bis 12. Die wichtigsten Carborane sind 1,2- und 1,7-Dicarboclosododecaborane, $B_{10}C_2H_{12}$. **closo** heißt: Die Boratome bilden für sich ein geschlossenes Polyeder. Im Gegensatz hierzu werden offene oder unvollständige Polyeder als **nido-Verbindungen** bezeichnet.

Herstellung von 1,2-B₁₀H₁₀C₂RR':

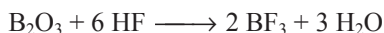


Durch Erhitzen auf 450 °C bildet sich aus dem 1,2-Isomeren das 1,7- und 1,12-Isomere.

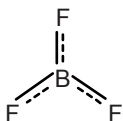


Borhalogenide

BF₃, Bortrifluorid ist ein farbloses Gas (Sdp. –99,9°C, Schmp. –127,1°C). Es bildet sich z.B. nach der Gleichung:



Die Fluoratome im BF₃ liegen an den Ecken eines gleichseitigen Dreiecks mit Bor in der Mitte.



Der kurze Bindungsabstand von 130 pm (Einfachbindungsabstand = 152 pm) ergibt eine durchschnittliche Bindungsordnung von 1 1/3. Den Doppelbindungscharakter jeder B–F-Bindung erklärt man durch eine Elektronenrückgabe vom Fluor zum Bor.

BF₃ ist eine starke Lewis-Säure. Man kennt eine Vielzahl von Additionsverbindungen. *Beispiel:* Bortrifluorid-Etherat BF₃ · O(C₂H₅)₂. Mit HF bildet sich HBF₄.

HBF₄, Fluoroborsäure entsteht auch bei der Umsetzung von B(OH)₃, Borsäure, mit Fluorwasserstoff HF. Ihre wässrige Lösung ist eine starke Säure. Ihre Metallsalze, die Fluoroborate, entstehen durch Auflösen von Metallsalzen wie Carbonaten und Hydroxiden in wässriger HBF₄. NaBF₄ entsteht z.B. auch nach der Gleichung:



Die Fluoroborate sind salzartig gebaut. In ihrer Löslichkeit sind sie den Perchloraten ähnlich.

Im BF_4^- -Ion ist das Boratom tetraedrisch von den vier Fluoratomen umgeben. Diese Anordnung mit KZ. 4 ist beim Bor sehr stabil.

BCl_3 , Bortrichlorid lässt sich direkt aus den Elementen gewinnen. Es ist eine farblose, leichtbewegliche, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit (Sdp. $12,5^\circ\text{C}$, Schmp. $-107,3^\circ\text{C}$). BCl_3 ist wegen seiner Elektronenpaarlücke ebenfalls eine Lewis-Säure.

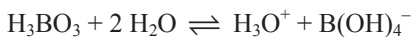
BI_3 , Bortriiodid ist eine stärkere Lewis-Säure als BF_3 .

Borsauerstoff-Verbindungen

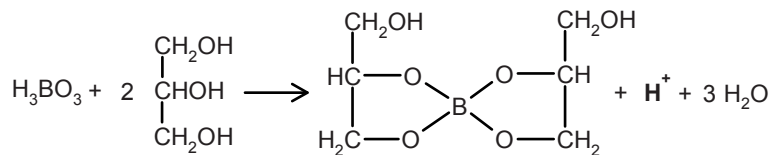
B_2O_3 , Bortrioxid entsteht als Anhydrid der Borsäure, H_3BO_3 , aus dieser durch Glühen. Es fällt als farblose, glasige und sehr hygroskopische Masse an.

H_3BO_3 , $(\text{B}(\text{OH})_3)$ Borsäure, Orthoborsäure kommt in der Natur vor. Sie entsteht auch durch Hydrolyse von geeigneten Borverbindungen wie BCl_3 oder $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Eigenschaften: Sie kristallisiert in schuppigen, durchscheinenden sechseckigen Blättchen und bildet Schichtengitter. Die einzelnen Schichten sind durch Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Beim Erhitzen bildet sich unter Abspaltung von Wasser die *Metaborsäure*, HBO_2 . Weiteres Erhitzen führt zur Bildung von B_2O_3 . H_3BO_3 ist wasserlöslich (4 % bei 20°C). Gegenüber Wasser fungiert H_3BO_3 als *Lewis-Säure*. Die Lösung ist eine sehr schwache **einwertige Brønsted-säure**:

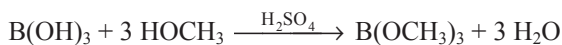


Durch *Zusatz* mehrwertiger Alkohole wie z.B. Mannit kann das Gleichgewicht nach rechts verschoben werden. Borsäure erreicht auf diese Weise die Stärke der Essigsäure. Sie kann mit Phenolphthalein als Indikator gegen Laugen titriert werden.

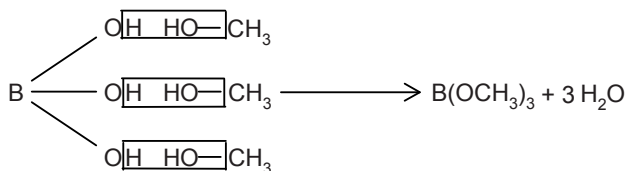


Die wässrige Lösung hat antiseptische Wirkung und ist stark giftig.

Borsäure-Ester sind flüchtig und färben die Bunsenflamme grün. Borsäuretrimethylester bildet sich aus Borsäure und Methanol unter dem Zusatz von konz. H_2SO_4 als Wasser entziehendem Mittel:

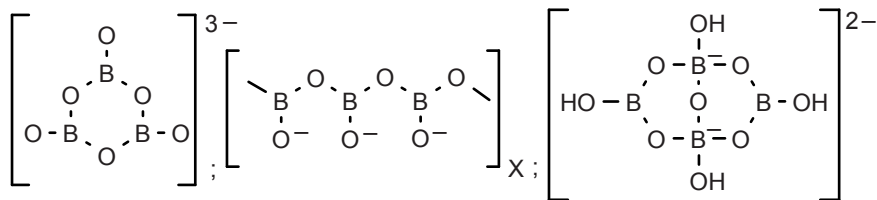


Merkhilfe:



Zum Mechanismus der Esterbildung s. Bd. II!

Borate: Es gibt **Orthoborate**, z.B. NaH_2BO_3 , **Metaborate**, z.B. $(\text{NaBO}_2)_3$ und $(\text{Ca}(\text{BO}_2)_2)_n$, sowie **Polyborate**, *Beispiel:* Borax $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$. $(\text{NaBO}_2)_3$ ist trimer und bildet Sechsringe. Im $(\text{Ca}(\text{BO}_2)_2)_n$ sind die BO_2^- -Anionen zu Ketten aneinandergereiht.



Anionen der Metaborsäure HBO_2

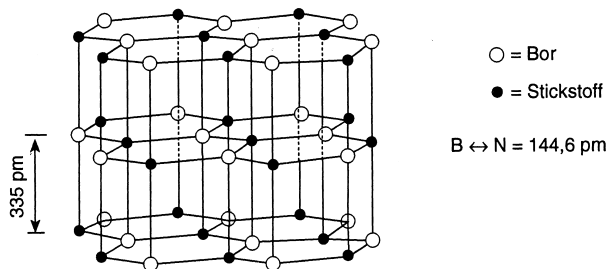
Anion der Tetraborsäure
 $[\text{B}_4\text{O}_5(\text{OH})_4]^{2-}$

Perborate sind z.T. Additionsverbindungen von H_2O_2 an Borate. **Natriumperborat** $\text{NaBO}_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ enthält zwei Peroxogruppen:
 $[(\text{HO})_2\text{B}(\text{-O-O-})_2\text{B}(\text{OH})_2]^{2-} 2 \text{Na}^+$.

Bildungsreaktion:

- $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow 4 \text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- $\text{NaBO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 3 \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NaBO}_2(\text{OH})_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

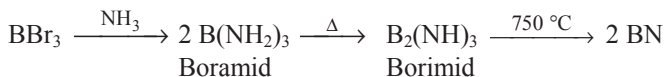
Perborate sind in Waschmitteln, Bleichmitteln und Desinfektionsmitteln enthalten.

Abb. 22. Ausschnitt aus dem Gitter des hexagonalen (BN)_x

Borstickstoff-Verbindungen

Beispiele für Bor-Stickstoff-Verbindungen, die gewisse Ähnlichkeiten zu Kohlenstoff und seinen Verbindungen zeigen, sind Borstickstoff und Borazin.

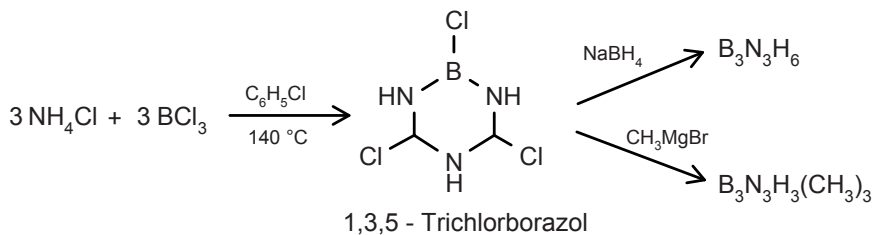
(BN)_x, Bornitrid („Borstickstoff“, Abb. 22) bildet sich als hochpolymere Substanz u.a. aus den Elementen bei Weißglut oder aus BBr₃ und flüssigem Ammoniak nach folgender Gleichung:



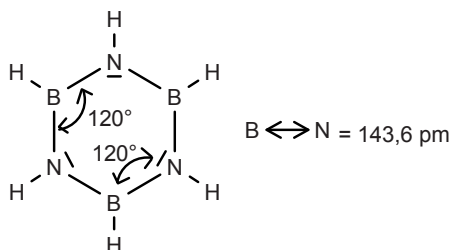
(BN)_x bildet ein talkähnliches weißes Pulver oder farblose Kristalle. Es ist sehr reaktionsträge und hat einen Schmelzpunkt von 3270 °C.

Infolge der Elektronegativitätsunterschiede zwischen den beiden Bindungspartnern ist das freie Elektronenpaar des N-Atoms weitgehend an diesem lokalisiert und die Substanz bis zu sehr hohen Temperaturen ein Isolator. Man kennt zwei Modifikationen: Die *graphitähnliche* Modifikation (anorganischer Graphit) besteht aus Schichten von verknüpften Sechsringen. Im Unterschied zum Graphit liegen die Sechsringe aus B und N genau senkrecht übereinander, wobei jeweils ein B- über einem N-Atom liegt (Abb. 22). Bei 1400 °C und 70 000 bar bildet sich aus der graphitähnlichen eine *diamantähnliche* Modifikation (Borazon).

B₃N₃H₆, Borazin (Borazol) bildet sich beim Erhitzen von B₂H₆ mit NH₃ auf 250–300 °C. Es entsteht auch auf folgende Weise:



Borazin ist eine farblose, leichtbewegliche, aromatisch riechende Flüssigkeit; Sdp. 55 °C; Schmp. -57,92 °C. In vielen physikalischen Eigenschaften ist es benzol-ähnlich (**anorganisches Benzol**). Die Molekülstruktur ist ein ebenes sechsgliedriges Ringsystem. Infolge der unterschiedlichen Elektronegativität der Bindungspartner ist Borazin viel reaktionsfähiger als Benzol.



Eine Grenzstrukturformel für Borazin.

Weitere Formeln entstehen durch Delokalisation der einsamen Elektronenpaare an den Stickstoffatomen.

Aluminium (Al)

Aluminium ist im Gegensatz zu Bor ein Metall. Entsprechend seiner Stellung im PSE zwischen Metall und Nichtmetall haben seine Verbindungen ionischen **und** kovalenten Charakter. Aluminium ist normalerweise **dreiwertig**. Eine Stabilisierung seiner Elektronenstruktur erreicht es auf folgende Weise:

- Im Unterschied zu Bor kann Aluminium die Koordinationszahl 6 erreichen. So liegen in wässriger Lösung $[Al(H_2O)_6]^{3+}$ -Ionen vor. Ein anderes Beispiel ist die Bildung von $[AlF_6]^{3-}$.
- In Aluminiumhalogeniden erfolgt über Halogenbrücken eine Dimerisierung, *Beispiel* $(AlCl_3)_2$.
- In Elektronenmangelverbindungen wie $(AlH_3)_x$ und $(Al(CH_3)_3)_x$ werden Dreizentren-Bindungen ausgebildet. Koordinationszahl 4 erreicht Aluminium auch im $[AlCl_4]^-$.

Im Gegensatz zu $B(OH)_3$ ist $Al(OH)_3$ amphoter!

Geschichte: Der Name kommt von „*alumen*“ (Alaun). Dieser stammt nach *Isidorus* (7. Jh.) von der Anwendung von Alaun als Beize zum Färben.

Plinius beschreibt den Alaun und seine Anwendung. Auch *Herodot* (5. Jh. v. Chr.) hat ihn erwähnt.

Die dem Alaun zugrunde liegende *Erde* (d.h. Metalloxid) erhielt später den Namen *Tonerde*.

Die Herstellung von metallischem Aluminium gelang erstmals *Hans Christian Ørsted* 1825. Er erhitzte das von ihm entdeckte wasserfreie Aluminiumchlorid mit Kaliumamalgam. 1827 hat *Friedrich Wöhler* anstelle von Amalgam reines metall. Kalium benutzt und das Verfahren wesentlich verbessert.

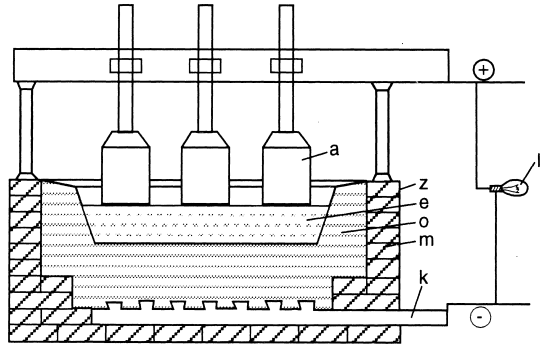


Abb. 23. Aluminium-Zelle. — z Blechmantel; m Mauerwerk; o Ofenfutter; k Stromzuführung zur Kathode; a Anode; e Elektrolyt; l Kontroll-Lampe. (Nach A. Schmidt)

Vorkommen: Aluminium ist das häufigste Metall und das dritthäufigste Element in der Erdkruste. Es kommt nur mit Sauerstoff verbunden vor: in Silicaten wie Feldspäten, $M(I)[AlSi_3O_8] \equiv (M(I))_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 6 SiO_2$, Granit, Porphyr, Basalt, Gneis, Schiefer, Ton, Kaolin usw.; als kristallisiertes Al_2O_3 im Korund (Rubin, Saphir); als Hydroxid im Hydrargillit, $Al_2O_3 \cdot 3 H_2O \equiv Al(OH)_3$, im Bauxit, $Al_2O_3 \cdot H_2O \equiv AlO(OH)$, als Fluorid im Kryolith, Na_3AlF_6 .

Herstellung: Aluminium wird durch Elektrolyse der Schmelze eines „eutektischen“ Gemisches von sehr reinem Al_2O_3 (18,5 %) und Na_3AlF_6 (81,5 %) bei ca. 950 °C und einer Spannung von 5–7 V erhalten (Abb. 23). Als Anoden dienen vorgebrannte Kohleblöcke oder *Söderberg*-Elektroden. Sie bestehen aus verkohlter Kohle. Man erhält sie aus einer Mischung aus Anthrazit, verschiedenen Koksarten und Teerpech in einem Eisenblechmantel (*Söderberg*-Masse). Die Kathode besteht aus einzelnen vorgebrannten Kohleblöcken oder aus Kohle-Stampfmasse. Na_3AlF_6 wird heute künstlich hergestellt.

Reines Al_2O_3 gewinnt man aus Fe- und Si-haltigem Bauxit. Hierzu löst man diesen mit NaOH unter Druck zu $[Al(OH)_4]^-$, Aluminat (*Bayer*-Verfahren, nasser Aufschluss). Die Verunreinigungen werden als $Fe_2O_3 \cdot aq$ (Rotschlamm) und Na/Al-Silicat abfiltriert. Das Filtrat wird mit Wasser stark verdünnt und die Fällung/Kristallisation von $Al(OH)_3 \cdot aq$ durch Impfkristalle beschleunigt. Das abfiltrierte $Al(OH)_3 \cdot aq$ wird durch Erhitzen in Al_2O_3 übergeführt.

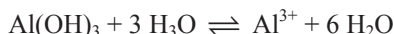
Eigenschaften und Verwendung: Aluminium ist — unter normalen Bedingungen — an der Luft beständig. Es bildet sich eine dünne, geschlossene Oxidschicht (*Passivierung*), welche das darunterliegende Metall vor weiterem Angriff schützt. Die gleiche Wirkung haben oxidierende Säuren. Durch anodische Oxidation lässt sich diese Oxidschicht verstärken (*Eloxal-Verfahren*). In nichtoxidierenden Säuren löst sich Aluminium unter H_2 -Entwicklung und Bildung von $[Al(H_2O)_6]^{3+}$.

Starke Basen wie KOH, NaOH lösen Aluminium auf unter Bildung von $[\text{Al}(\text{OH})_4]^-$, Aluminat-Ionen. Das silberweiße Leichtmetall (Schmp. 660°C) findet im Alltag und in der Technik vielseitige Verwendung. So dient z.B. ein Gemisch von Aluminium und Fe_3O_4 als sog. *Thermit* zum Schweißen. Die Bildung von Al_2O_3 ist mit $1653,8\text{ kJ}$ so exotherm, dass bei der Entzündung der Thermitmischung Temperaturen bis 2400°C entstehen, bei denen das durch Reduktion gewonnene Eisen flüssig wird („**aluminothermisches Verfahren**“). Aluminium ist ein häufig benutzter Legierungsbestandteil. *Beispiele* sind das *Duraluminium* (Al/Cu-Legierung) und das seewasserfeste *Hydronalium* (Al/Mg-Legierung).

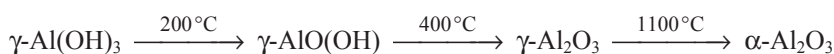
Fein verteiltes Aluminium verbrennt mit sehr hellem Licht. Die elektrische Leitfähigkeit ist ca. 60 % von Kupfer. Aluminiumfolien und mit Aluminium bedampfte Gewebe finden vielfache Anwendung.

Aluminium-Verbindungen

$\text{Al}(\text{OH})_3$, Aluminiumhydroxid bildet sich bei tropfenweiser Zugabe von Alkalihydroxidlösung oder besser durch Zugabe von NH_3 -Lösung zu $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. Als *amphotere* Substanz löst es sich sowohl in Säuren als auch in Laugen:



Al_2O_3 , Aluminiumoxid kommt in zwei Modifikationen vor. Das kubische $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entsteht beim Erhitzen von $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ oder $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ über 400°C . $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist ein weißes, wasserunlösliches, jedoch hygroskopisches Pulver. In Säuren und Basen ist es löslich. Es findet ausgedehnte Verwendung als *Adsorbens in der Chromatographie*, bei Dehydratisierungen usw. Beim Erhitzen über 1100°C bildet sich das hexagonale $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$:

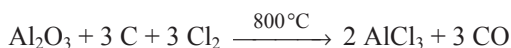


$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommt in der Natur als Korund vor. Es ist sehr hart, säureunlöslich und nicht hygroskopisch (Schmp. 2050°C). Hergestellt wird es aus Bauxit, $\text{AlO}(\text{OH})$. Verwendung findet es bei der Herstellung von Aluminium, von Schleifmitteln, synthetischen Edelsteinen, feuerfesten Steinen und Laborgeräten.

Die Edelsteine Rubin (rot) bzw. Saphir (blau) sind Al_2O_3 -Kristalle und enthalten Spuren von Cr_2O_3 bzw. TiO_2 .

Aluminate $\text{M(I)AlO}_2 \triangleq \text{M(I)}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ und $\text{M(II)Al}_2\text{O}_4 \equiv \text{M(II)O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (Spinell) entstehen beim Zusammenschmelzen von Al_2O_3 mit Metalloxiden.

AlCl_3 entsteht in wasserfreier Form beim Erhitzen von Aluminium in Cl_2 - oder HCl-Atmosphäre. Es bildet sich auch entsprechend der Gleichung bei ca. 800°C :

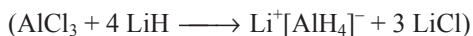


AlCl_3 ist eine farblose, stark hygroskopische Substanz, die sich bei $183\text{ }^\circ\text{C}$ durch Sublimation reinigen lässt. Es ist eine starke Lewis-Säure. Dementsprechend gibt es unzählige Additionsverbindungen mit Elektronenpaardonatoren wie z.B. HCl , Ether, Aminen. Auf dieser Reaktionsweise beruht sein Einsatz bei „Friedel-Crafts-Synthesen“, Polymerisationen usw. Aluminiumtrichlorid liegt in kristallisierter Form als $(\text{AlCl}_3)_n$ vor. AlCl_3 -Dampf zwischen dem Sublimationspunkt und ca. $800\text{ }^\circ\text{C}$ besteht vorwiegend aus dimeren $(\text{AlCl}_3)_2$ -Molekülen. Oberhalb $800\text{ }^\circ\text{C}$ entspricht die Dampfdichte monomeren AlCl_3 -Species. In wasserhaltiger Form kristallisiert AlCl_3 mit $6\text{ H}_2\text{O}$.

Eine Schmelze von AlCl_3 leitet den elektrischen Strom nicht, es ist daher keine Schmelzflusselektrolyse möglich.

AlBr_3 und AlI_3 liegen auch in kristallisiertem Zustand als dimere Moleküle vor. Das AlBr_3 findet als Lewis-Säure gelegentlich Verwendung.

LiAlH_4 , (*Lithiumaluminiumhydrid*, *Lithiumalanat*) ist ein „komplexes“ Hydrid. Da es in Ether löslich ist, findet es als Reduktionsmittel Verwendung.



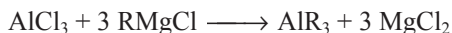
$\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{ H}_2\text{O}$ bildet sich beim Auflösen von $\text{Al}(\text{OH})_3$ in heißer konz. H_2SO_4 . Es ist ein wichtiges Hilfsmittel in der Papierindustrie und beim Gerben von Häuten. Es dient ferner als Ausgangssubstanz zur Herstellung von z.B. $\text{AlOH}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$, basisches Aluminiumacetat (Essigsäure Tonerde), und von $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$ (Kaliumalaun).

Es ist das meistgebrauchte Aluminiumsalz.

Alaune heißen kristallisierte Verbindungen der Zusammensetzung $\text{M(I)M(III)}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{ H}_2\text{O}$, mit $\text{M(I)} = \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ und $\text{M(III)} = \text{Al}^{3+}, \text{Sc}^{3+}, \text{Ti}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Co}^{3+}$ u.a. Beide Kationenarten werden entsprechend ihrer Ladungsdichte mehr oder weniger fest von je sechs H_2O -Molekülen umgeben. In wässriger Lösung liegen die Alaune vor als: $(\text{M(I)})_2\text{SO}_4 \cdot (\text{M(III)})_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 24\text{ H}_2\text{O}$.

Alaune sind echte *Doppelsalze*. Ihre wässrigen Lösungen zeigen die chemischen Eigenschaften der getrennten Komponenten. Die physikalischen Eigenschaften der Lösungen setzen sich additiv aus den Eigenschaften der Komponenten zusammen.

AlR_3 , *Aluminiumtrialkyle* entstehen z.B. nach der Gleichung:



Das technisch wichtige $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ erhält man aus Ethylen, Wasserstoff und aktiviertem Aluminium mit $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ als Katalysator unter Druck und bei erhöhter Temperatur. Es ist Bestandteil von „Ziegler-Katalysatoren“, welche die Niederdruck-Polymerisation von Ethylen ermöglichen.

Die Trialkyle sind dimer gebaut. Die Bindung in diesen Elektronenmangelverbindungen lässt sich durch Dreizentrenbindungen beschreiben.

Gallium (Ga), Indium (In) und Thallium (Tl)

Diese Elemente sind dem Aluminium nahe verwandte Metalle. Sie kommen in geringen Konzentrationen vor. *Gallium* findet als Füllung von Hochtemperaturthermometern sowie als Galliumarsenid und ähnliche Verbindungen für Solarzellen Verwendung (Schmp. 30 °C, Sdp. 2400 °C).

Gallium ist nach Silicium der zweitwichtigste Rohstoff für die Elektronik und die gesamte Halbleitertechnologie. Es wird hauptsächlich zum Dotieren von Siliciumkristallen verwendet

Gallium kommt z.B. in der Erdkruste mit ca. 15 g pro Tonne Gestein vor. Es fällt zumeist bei der Kupfer- und Zink-Gewinnung an. Auch bei der Aluminiumgewinnung aus Bauxit wird es durch ein Schwerkraft-Abtrennungsverfahren vom leichteren Aluminium abgetrennt.

Geschichte: Gallium wurde von *Paul Émile Lecoq de Boisbaudran* 1875 mit dem *Spektroskop* in einer Zinkblende aus Pierrefitte in Frankreich entdeckt und nach seinem Vaterland (Gallia) benannt.

Indium ist ein weiches, silberglänzendes Metall. Verwendet wird es in der Halbleitertechnik zum Dotieren von Si-Kristallen.

Geschichte: Indium findet sich in sehr geringen Mengen in Form eines Sulfids als Beimischung in manchen Blenden. Entdeckt wurde es 1863 von *Ferdinand Reich* und *Theodor Richter* in Rückständen von Freiburger Zinkblende. Benannt wurde das Element nach einer indigoblauen Linie in seinem Spektrum.

Thallium ist in seinen Verbindungen *ein- und dreiwertig*. Die einwertige Stufe ist stabiler als die dreiwertige. Thallium-Verbindungen sind sehr giftig und finden z.B. als Mäuse- und Rattengift (*Zelio*[®]) Verwendung. Metallisches Thallium ist ein bläulich-weißes, weiches und zähes Metall.

Geschichte: Das Thallium wurde 1861 von *William Crookes* mit dem Spektroskop in dem Bleikammerschlamm einer Harzer Schwefelsäurefabrik entdeckt. Benannt wurde es nach der charakteristischen grünen Linie im Spektrum sowie der grünen Farbe seiner Flamme (griech. *θαλλος*, *thallos* „grüner Zweig“).

Ausgangsmaterial ist der beim Rösten thalliumhaltiger Blenden oder Kiese abfallende Flugstaub. Man extrahiert ihn mit kochendem Wasser und schlägt das Thallium entweder mit Zink nieder oder fällt das Chlorid durch Säurezusatz. Schließlich scheidet man das Metall elektrolytisch aus der schwefelsauren Lösung ab.

IV. Hauptgruppe

Kohlenstoffgruppe (C, Si, Ge, Sn, Pb)

Die Elemente dieser Gruppe bilden die IV. Hauptgruppe. Sie stehen von beiden Seiten des PSE gleich weit entfernt. Die Stabilität der maximalen Oxidationsstufe +4 nimmt innerhalb der Gruppe von oben nach unten ab. C, Si, Ge und Sn haben in ihren natürlich vorkommenden Verbindungen die Oxidationsstufe +4, Pb die Oxidationsstufe +2. Während Sn(II)-Ionen reduzierend wirken, sind Pb(IV)-Verbindungen Oxidationsmittel, wie z.B. PbO_2 .

Kohlenstoff ist ein typisches Nichtmetall und Blei ein typisches Metall. Silicium und Germanium sind Halbmetalle. In der Graphit-Modifikation zeigt Kohlenstoff elektrische (metallische) Leitfähigkeit. Dementsprechend nimmt der Salzcharakter der Verbindungen der einzelnen Elemente innerhalb der Gruppe von oben nach unten zu. Unterschiede in der chemischen Bindung bedingen auch die unterschiedlichen Eigenschaften wie Härte und Sprödigkeit bei C, Si und Ge, Duktilität beim Sn und die metallischen Eigenschaften beim Blei.

Hydroxide: Ge(OH)_2 zeigt noch saure Eigenschaften, Sn(OH)_2 ist amphoter und Pb(OH)_2 ist überwiegend basisch.

Wasserstoffverbindungen: CH_4 ist die einzige exotherme Wasserstoffverbindung.

Die Unterschiede in der Polarisierung zwischen C und Si: $\overset{\delta-}{\text{C}} - \overset{\delta+}{\text{H}}$, $\overset{\delta+}{\text{Si}} - \overset{\delta-}{\text{H}}$, zeigen sich im chemischen Verhalten.

Beachte: Kohlenstoff kann als einziges Element dieser Gruppe unter normalen Bedingungen $p_\pi-p_\pi$ -Mehrfachbindungen ausbilden. Si=Si-Bindungen erfordern besondere sterische Voraussetzungen wie z.B. in Tetramesityldisilen.

Kohlenstoff (C)

Die meisten Substanzen die für das Leben auf unserem Planeten verantwortlich sind besitzen Kohlenstoff. Die Lehre von den *organischen Kohlenstoffverbindungen* ist die **Organische Chemie** s. Bd. II.

Das besondere Merkmal der Kohlenstoffchemie ist die Fähigkeit zur Ausbildung stabiler Elektronenpaarbindungen.

Kohlenstoff-Isotope: $^{12}_6\text{C}$, 98,892 %; $^{13}_6\text{C}$, 1,108 %; $^{14}_6\text{C}$, β (0,156 MeV), $t_{1/2} = 5730$ a.

Tabelle 11. Eigenschaften der Elemente der Kohlenstoffgruppe

Element	Kohlenstoff	Silicium	Germanium	Zinn	Blei
Elektronenkonfiguration	[He]2s ² 2p ²	[Ne]3s ² 3p ²	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Schmp. [°C]	3730 (Graphit)	1410	937	232	327
Sdp. [°C]	4830	2680	2830	2270	1740
Normalpotenzial [V] (+II)	–	–	–	–0,14	–0,13
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1090	790	760	710	720
Atomradius [pm]	77 (Kovalenz radius)	118	122	162	175
Ionenradius [pm]	16	38	53	71	84
(bei Oxidationszahl +IV)					
Elektronegativität	2,5	1,8	1,8	1,8	1,8
Metallcharakter	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektropositiven Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektronegativen Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(II)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Beständigkeit der E(IV)-Verbindungen	_____	_____	_____	_____	_____
Saurer Charakter der Oxide	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Chloride	_____	_____	_____	_____	_____

Geschichte: Kohlenstoff wird in Form von *Holzkohle* und *Ruß* seit Menschengedenken benutzt. Als Element wurde es 1779 von *Carl Wilhelm Scheele* erkannt. Er beschrieb auch die Struktur des *Graphits*. Die zweite (monotrope) Modifikation der *Diamant* wurde von *Smithson Tennant* 1796 richtig erkannt.

Der französische Name (carbo) für Holzkohle geht auf *Antoine Laurent de Lavoisier* zurück.

Ab 1985 wurden die *Fullerene* von *Robert F. Curl jr.*, *Sir Harold W. Kroto* und *Richard E. Smalley* als dritte Kohlenstoffmodifikation entdeckt. Sie erhielten dafür 1996 den Nobelpreis für Chemie. 2010 wurden Fullerene erstmalig im Welt- raum nachgewiesen. Dies geschah durch Infrarotaufnahmen mit dem Weltraumteleskop Spitzer. Sie sind somit die größten nachgewiesenen Moleküle im Weltall.

Vorkommen: frei, kristallisiert als Diamant und Graphit. Gebunden als Carbonat, CaCO_3 , MgCO_3 , $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$ (Dolomit) usw. In der Kohle, im Erdöl, in der Luft als CO_2 , in allen organischen Materialien.

Die natürlichen Kohlen enthalten (neben wenig Kohlenstoff) viele unterschiedliche Verbindungen. Entstanden ist die Kohle überwiegend aus pflanzlichen Materialien. Die beiden wichtigsten Arten sind *Steinkohle* und *Braunkohle* mit einem Kohlenstoffgehalt von 80–96 % bzw. 55–75 %. *Reinen* Kohlenstoff erhält man z.B. bei der Trockendestillation von Zucker.

Holzkohle: Schwarze, poröse, sehr leichte Kohle, die durch Holzdestillation (*Trockendestillation unter Luftabschluss*) gewonnen wird (Daneben entstehen: Holz- teer, Teerwasser, Holzgas). Sie ist stark Wasser bindend. Verbrennung (fast) ohne Flamme.

Verwendung: Zum Grillen, als Reduktionsmittel in der Metallurgie, zum Raffinieren von Rohmetallen z.B. Rohkupfer; als Aktivkohle, als Zeichenkohle, zur Herstellung von *Schwarzpulver*, Schwefelkohlenstoff usw. *Aktivkohle* ist sehr poren- reich, hat eine große Oberfläche und wird als Filter verwendet.

Definition: Modifikationen sind verschiedene Zustandsformen chemischer Elemente oder Verbindungen, die bei gleicher Zusammensetzung unterschiedliche Eigenschaften aufweisen.

Allotropie heißt die Eigenschaft von *Elementen*, in verschiedenen Modifikationen vorzukommen.

Polymorphie heißt die Eigenschaft von *Verbindungen*, in verschiedenen Modifikationen vorzukommen.

Lassen sich Modifikationen *ineinander* umwandeln nennt man sie **enantiotrop** (=Enantiotropie) (z.B. bei Schwefel).

Lassen sich Modifikationen nur in *eine* Richtung umwandeln heißen sie **monotrop** (=Monotropie) (z.B. bei Phosphor).

Eigenschaften: Kristallisierter Kohlenstoff kommt in drei Modifikationen (Begriffserklärung siehe blauer Kasten) vor: als *Diamant* und *Graphit* und in Form der sog. *Fullerene*.

Graphit: Metallglänzend, weich, abfärbend. Er ist ein guter Leiter von Wärme und Elektrizität. Natürliche Vorkommen von Graphit gibt es z.B. in Sibirien, Böhmen und bei Passau. Technisch hergestellt wird er aus Koks und Quarzsand im elektrischen Ofen (Acheson-Graphit).

Verwendung: als Schmiermittel, Elektrodenmaterial, zur Herstellung von Bleistiften und Schmelzriegeln etc.

Struktur von Graphit: Das Kristallgitter besteht aus ebenen Schichten, welche aus allseitig verknüpften Sechsecken gebildet werden. Die Schichten liegen so übereinander, dass die *dritte* Schicht mit der Ausgangsschicht identisch ist. Da für den Aufbau der sechseckigen Schichten von jedem C-Atom jeweils nur drei Elektronen benötigt werden (sp^2 -Hybridorbitale), bleibt pro C-Atom ein Elektron übrig. Diese überzähligen Elektronen sind zwischen den Schichten praktisch frei beweglich. Sie befinden sich in den übrig gebliebenen p-Orbitalen, die einander überlappen und delokalisierte p_π - p_π -Bindungen bilden. Sie bedingen die Leitfähigkeit längs der Schichten und die schwarze Farbe des Graphits (Wechselwirkung mit praktisch allen Wellenlängen des sichtbaren Lichts). Abb. 24 zeigt Ausschnitte aus dem Graphitgitter.

Graphen ist die Bezeichnung für eine Modifikation des Kohlenstoffs mit zweidimensionaler Struktur, in der jedes Kohlenstoffatom von drei weiteren umgeben ist, so dass sich ein bienenwabenförmiges Muster ausbildet. Graphen ist strukturell eng mit dem Graphit verwandt, der sich gedanklich durch Übereinanderschichten mehrerer Graphene vorstellen lässt. Für die Entdeckung des Graphens erhielten *Konstantin Novoselov* und *Andre Geim* den Physiknobelpreis 2010.

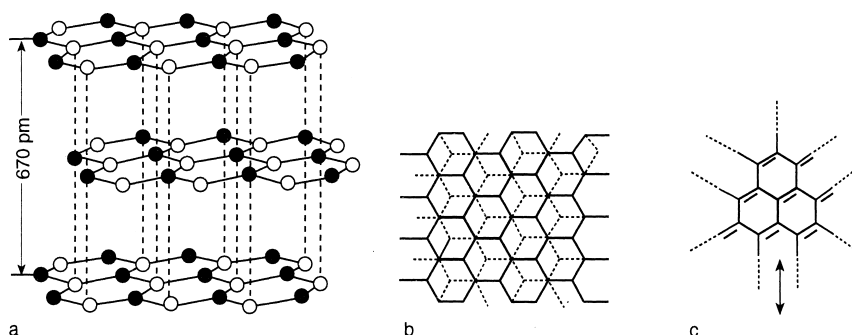


Abb. 24 a-c. Ausschnitt aus dem Graphitgitter. **a** Folge von drei Schichten. **b** Anordnung von zwei aufeinander folgenden Schichten in der Draufsicht. **c** Andeutung einer mesomeren Grenzstruktur

Graphit-Verbindungen

Kovalente Graphit-Verbindungen: Beim Erhitzen von Graphit mit Fluor auf 627° C entsteht „**Graphitfluorid**“ (= Kohlenstoffmonofluorid) $(\text{CF})_n$ als grau-weiße nicht leitende Substanz. In den gewellten Kohlenstoffschichten ist der Kohlenstoff sp^3 -hybridisiert.

Graphit-Intercalationsverbindungen sind Einlagerungsverbindungen. Sie entstehen durch Einlagerung von Alkalimetallen, Sauerstoff, Molekülen wie SbCl_5 usw. zwischen die Schichten. Diese werden dadurch in Richtung der c-Achse aufgeweitet. *Beispiele:* C_6K (rot), C_{24}K (blau), $\text{C}_{24}\text{SbCl}_5$ (grau-schwarz).

Graphitsalze entstehen aus Graphit und starken Säuren wie H_2SO_4 , HF. In ihnen ist das Graphitgitter stark aufgequollen. Es dient quasi als Riesenkation, z.B. C_{24}^{+} .

Diamant kristallisiert kubisch. Er ist durchsichtig, meist farblos, von großem Lichtbrechungsvermögen und ein typischer Nichtleiter. Im Diamantgitter sind die Orbitale aller C-Atome sp^3 -hybridisiert. Somit ist jedes C-Atom Mittelpunkt eines Tetraeders aus C-Atomen (Atomgitter). Dies bedingt die große Härte des Diamanten. Er ist der härteste Stoff (Härte 10 in der Skala nach *Friedrich Mohs*).

Härteskala nach *Mohs* (1812)

1. Talk	2. Gips	3. Kalkspat	4. Flussspat	5. Apatit
6. Feldspat	7. Quarz	8. Topas	9. Korund	10. Diamant

Diamant ist eine bei Zimmertemperatur „metastabile“ Kohlenstoff-Modifikation. Thermodynamisch stabil ist bei dieser Temperatur nur der Graphit. Die Umwandlungsgeschwindigkeit Diamant \longrightarrow Graphit ist jedoch so klein, dass beide Modifikationen nebeneinander vorkommen. Beim Erhitzen von Diamant im Vakuum auf 1500 °C erfolgt die Umwandlung $\text{C}_{\text{Diamant}} \longrightarrow \text{C}_{\text{Graphit}}$; $\Delta H_{(25^\circ\text{C})} = -1,89 \text{ kJ}$.

Umgekehrt gelingt auch die Umwandlung von Graphit in Diamant, z.B. bei 3000 °C und 150 000 bar (Industriediamanten).

Diamant ist reaktionsträger als Graphit. An der Luft verbrennt er ab 800 °C langsam zu CO_2 . Von nichtoxidierenden Säuren und von Basen wird er nicht angegriffen.

Verwendung: Geschliffene Diamanten finden als Brillanten in der Schmuckindustrie Verwendung. Wegen seiner Härte wird der Diamant benutzt zur Herstellung von Schleifscheiben, Bohrerköpfen usw. Abb. 25 zeigt einen Ausschnitt aus dem Diamantgitter. Das Gewicht von Diamanten wird in *Karat* angegeben: 1Karat = 0,2 g.

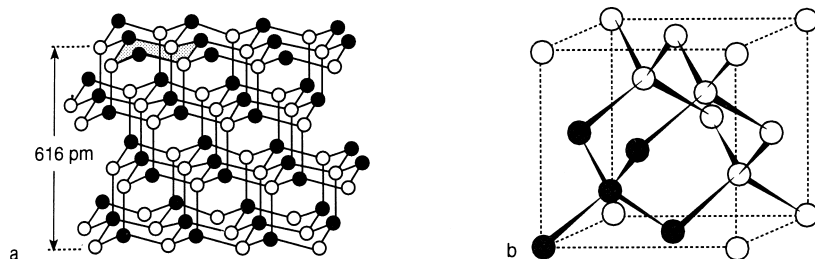


Abb. 25. **a** Kristallgitter des Diamanten. Um die Sesselform der Sechsringe anzudeuten, wurde ein Sechsring schraffiert. **b** Ausschnitt aus dem Kristallgitter. Ein Kohlenstofftetraeder wurde hervorgehoben

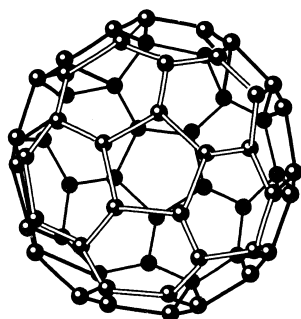


Abb. 26. C_{60} -Molekül. Durchmesser der Kugel: 700 pm. C–C-Abstand: 141 pm. Die Kugelfläche wird von 12 isolierten Fünfecken und 20 Sechsecken gebildet

Fullerene wurden als „Kohlenstoff der dritten Art“ 1985 von *R. F. Curl jr.*, *R. Smalley* und *H. Kroto* als Spuren in einem glasartigen Stein (Fulgurit) entdeckt. Sie waren aus Reisig und Tannennadeln durch Blitzschlag entstanden. Mittlerweile wurden Fullerene spektroskopisch auch im Sternstaub des Weltraums nachgewiesen. Isoliert wurden sie erstmals 1990.

Präparativ zugänglich sind sie in einer umgerüsteten Lichtbogenanlage, in der Kohleelektroden zu Ruß werden. Mit Lösemitteln können daraus C_{60} (Abb. 26) und C_{70} isoliert werden.

Die Moleküle sind innen hohl. Ihre Hülle wird aus Fünf- und Sechsecken gebildet. Benannt wurden die „fußballförmigen“ Gebilde nach dem Architekten *Buckminster Fuller*, der 1967 einen ähnlichen Kugelbau in Montreal gestaltet hat.

Mittlerweile kennt man viele solcher „Buckyballs“: C_{60} , C_{70} , C_{76} , C_{84} , C_{94} , C_{240} , C_{960} . Sie sind umso stabiler, je größer sie sind.

C_{60} -Moleküle sind kubisch-dicht gepackt. Die plättchenförmigen Kristalle sind metallisch glänzend und rötlich-braun gefärbt. Je nach Kombination mit anderen

Atomen werden sie elektrische Leiter, Isolatoren (C_{60} , K_6C_{60}) oder Supraleiter (K_3C_{60}). Ihre überlegenen physikalisch-chemischen Eigenschaften geben zu vielen Spekulationen Anlass.

Im C_{60} sind die AO der C-Atome sp^2 -hybridisiert. Jedes C-Atom bildet mit drei Nachbarn je eine σ -Bindung. Die Innen- und Außenflächen der Hohlkugel sind mit π -Elektronenwolken bedeckt. Diese π -Elektronen sind vornehmlich in den Bindungen zwischen den Sechsecken lokalisiert.

Kohlenstoff-Verbindungen

Die Kohlenstoff-Verbindungen sind so zahlreich, dass sie als „**Organische Chemie**“ ein eigenes Gebiet der Chemie bilden. An dieser Stelle sollen nur einige „**anorganische**“ Kohlenstoff-Verbindungen besprochen werden.

CO, Kohlenmonoxid entsteht z.B. beim Verbrennen von Kohle bei ungenügender Luftzufuhr. Als formales Anhydrid der Ameisensäure, $HCOOH$, entsteht es aus dieser durch Entwässern, z.B. mit H_2SO_4 . Technisch hergestellt wird es in Form von Wassergas und Generatorgas.

Wassergas ist ein Gemisch aus ca. 50 % H_2 und 40 % CO (Rest: CO_2 , N_2 , CH_4). Man erhält es beim Überleiten von Wasserdampf über glühenden Koks.

Generatorgas enthält ca. 70 % N_2 und 25 % CO (Rest: O_2 , CO_2 , H_2). Es bildet sich beim Einblasen von Luft in brennenden Koks. Zuerst entsteht CO_2 , das durch den glühenden Koks reduziert wird. Bei Temperaturen von über 1000 °C kann man somit als Gleichung angeben:



Eigenschaften: CO ist ein farbloses, geruchloses Gas, das die Verbrennung nicht unterhält. Es verbrennt an der Luft zu CO_2 . Mit Wasserdampf setzt es sich bei hoher Temperatur mittels Katalysator zu CO_2 und H_2 um (*Konvertierung*). CO ist ein starkes Blutgift, da seine Affinität zu Hämoglobin um ein Vielfaches größer ist als diejenige von O_2 . Bereits 0,05 % CO in der Atemluft sind toxisch. CO ist eine sehr schwache Lewis-Base. Über das freie Elektronenpaar am Kohlenstoffatom kann es Addukte bilden. Mit einigen Übergangselementen bildet es Komplexe: z.B.

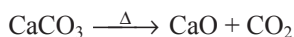


Elektronenformel von CO: $^{\cdot-} | C \equiv O | ^{\cdot+}$. CO ist isoster mit N_2 .

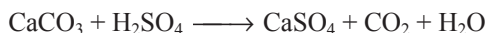
CO₂, Kohlendioxid kommt frei als Bestandteil der Luft (0,03–0,04 %), im Meerwasser, in Mineralquellen („Sauerbrunnen“) und gebunden in Carbonaten vor. Es entsteht bei der Atmung, Gärung, Fäulnis, beim Verbrennen von Kohle. Es ist das Endprodukt der Verbrennung jeder organischen Substanz.

Herstellung:

(1.) Aus Carbonaten wie CaCO_3 durch Glühen:



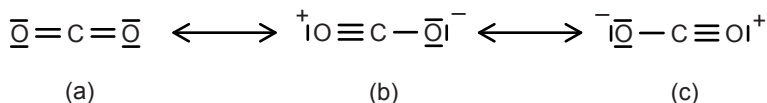
oder mit Säuren:



(2.) Durch Verbrennen von Koks mit überschüssigem Sauerstoff.

Eigenschaften: CO_2 ist ein farbloses, geruchloses, geschmackloses wasserlösliches Gas und schwerer als Luft. Es ist nicht brennbar und wirkt erstickend. Durch Druck lässt es sich zu einer farblosen Flüssigkeit kondensieren. Beim raschen Verdampfen von flüssigem CO_2 kühlt es sich so stark ab, dass es zu festem CO_2 (feste Kohlensäure, „Kohlensäureschnee“ oder gepresst als Trockeneis) gefriert. Im Trockeneis werden die CO_2 -Moleküle durch *van der Waals-Kräfte* zusammengehalten (Molekülgitter). Eine Mischung von Trockeneis und Aceton oder Methanol usw. dient als Kältemischung für Temperaturen bis -76°C . CO_2 kommt unter Druck verflüssigt in Stahlflaschen (grau) in den Handel. „Kohlensäureschnee“ dient als Feuerlöschmittel.

Struktur von CO_2 : Das CO_2 -Molekül ist linear gebaut. Der C–O-Abstand ist mit 115 pm kürzer als ein C=O-Doppelbindungsabstand. Außer Grenzformel (a) müssen auch die „Resonanzstrukturen“ (b) und (c) berücksichtigt werden, um den kurzen Abstand zu erklären:



Kohlensäure: Die wässrige Lösung von CO_2 ist eine schwache Säure, *Kohlensäure* H_2CO_3 ($\text{pK}_{\text{S1}} = 6,37$).



Das Gleichgewicht liegt bei dieser Reaktion praktisch ganz auf der linken Seite. H_2CO_3 ist in wasserfreier Form nicht beständig. Sie ist eine *zweiwertige Säure*. Demzufolge bildet sie **Hydrogencarbonate** (primäre Carbonate, Bicarbonate) M(I)HCO_3 und sekundäre **Carbonate** (Carbonate) $\text{M(I)}_2\text{CO}_3$.

Hydrogencarbonate: Hydrogencarbonate sind häufig in Wasser leicht löslich. Durch Erhitzen gehen sie in die entsprechenden Carbonate über:



Sie sind verantwortlich für die temporäre Wasserhärte (s. S. 60).

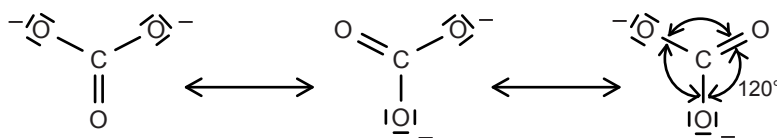
Carbonate: Nur die Alkalicarbonat sind leicht löslich und glühbeständig. Alle anderen Carbonate zerfallen beim Erhitzen in die Oxide oder Metalle und CO_2 .

Durch Einleiten von CO_2 in die wässrige Lösung von Carbonaten bilden sich Hydrogencarbonate.

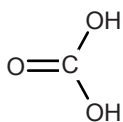
Kohlensäure-Hydrogencarbonatpuffer (Bicarbonatpuffer) ist ein Puffersystem im Blut (s. hierzu Bd. I):



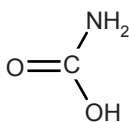
Das *Carbonat-Ion* CO_3^{2-} ist eben gebaut. Seine Elektronenstruktur lässt sich durch Überlagerung von mesomeren Grenzformeln plausibel machen:



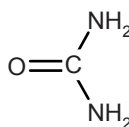
Von der Kohlensäure leiten sich zwei *Säureamide* ab:



Kohlensäure



Carbaminsäure



Harnstoff (Kohlensäurediamid)

Carbaminsäure, $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{OH}$ entsteht aus Ammoniak und CO_2 . Die Ester der unbeständigen Säure sind von Pharmazeutischen Interesse (z.B. bei Arthrose, Rheuma oder Bandscheibenvorfall).

Isosterie

Ionen oder Moleküle mit gleicher Gesamtzahl an Elektronen, gleicher Elektronenkonfiguration, gleicher Anzahl von Atomen und gleicher Gesamtladung heißen **isoster** – im engeren Sinne. *Beispiel:* $\text{CO}_2/\text{N}_2\text{O}$. Sie haben ähnliche physikalische Eigenschaften. Unterscheiden sich Moleküle in ihren Ladungen spricht man von Isosterie – im weiteren Sinne. Dies gilt z.B. für CO , $\text{N}_2 // \text{CN}^-$, NO^+ , C_2^{2-} oder CO_2 , $\text{N}_2\text{O} // \text{N}_3^-$, NCO^- .

Atome, Ionen, Moleküle mit gleicher Anzahl und Anordnung von Elektronen (= identische Elektronenkonfiguration) heißen **isoelektronisch**. *Beispiele:* $\text{O}^{2-}/\text{F}^-/\text{Ne}/\text{Na}^+$; $\text{Cu}^+/\text{Zn}^{2+}$ usw. oder HF/OH^- .

Verwendung: CO wird als Reduktionsmittel in der Technik verwendet, z.B. zur Reduktion von Metalloxiden wie Fe_2O_3 im Hochofenprozess. Es dient als Aus-

gangsmaterial zur Herstellung wichtiger organischer Grundchemikalien, wie z.B. Natriumformiat, Methanol und Phosgen, COCl_2 .

Boudouard-Gleichgewicht

In allen Fällen, in denen CO und Kohlenstoff bei höheren Temperaturen als Reduktionsmittel eingesetzt werden, existiert das *Boudouard-Gleichgewicht*:



Die Lage des Gleichgewichts ist stark temperatur- und druckabhängig. Seine Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb. 27. Siehe auch Hochofenprozess, S. 244.

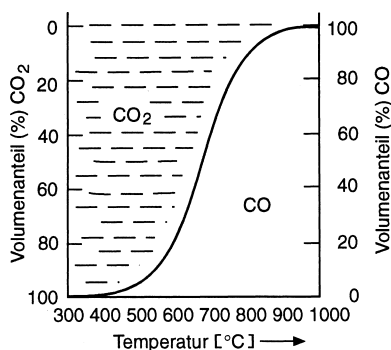


Abb. 27. Die Temperaturabhängigkeit des *Boudouard-Gleichgewichts*

C_3O_2 (Kohlensuboxid) entsteht aus Malonsäure, $\text{HOOC-CH}_2\text{-COOH}$, durch Entwässern mit z.B. P_4O_{10} . Das monomere O=C=C=C=O polymerisiert bereits bei Raumtemperatur.

CS_2 , Schwefelkohlenstoff (Kohlenstoffdisulfid) entsteht aus den Elementen beim Erhitzen. Es ist eine wasserklare, leicht flüchtige Flüssigkeit (Sdp. $46,3^\circ\text{C}$), giftig, leichtentzündlich (!). Es löst Schwefel, Phosphor, Iod, Fette u.a. Das Molekül ist gestreckt gebaut und enthält $\text{p}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen zwischen Kohlenstoff und Schwefel: $\text{S}=\text{C}=\text{S}$.

COS , Kohlenoxidsulfid bildet sich aus S und CO. Es ist ein farb- und geruchloses Gas (Schmp. -138°C , Sdp. $-50,2^\circ\text{C}$).

CN^- , $(CN)_2$, HCN , $HOCN$ usw. s. S. 177.

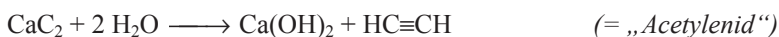
SCN^- , $(SCN)_2$ s. S. 177.

Carbide

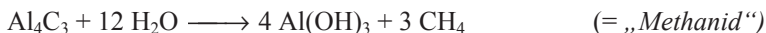
Carbide sind binäre Verbindungen von Elementen mit Kohlenstoff. Eingeteilt werden sie in salzartige, kovalente und metallische Carbide.

Salzartige Carbide

CaC_2 baut ein Ionengitter aus $[C\equiv C]^{2-}$ - und Ca^{2+} -Ionen auf. Es ist als Salz vom Ethin (Acetylid) aufzufassen und reagiert mit Wasser nach der Gleichung:



Al_4C_3 , *Aluminiumcarbide* leitet sich vom Methan ab. Es enthält C^{4-} -Ionen.



Li_4C_3 und Mg_2C_3 (= „Allylenide“) hydrolysieren zu Propin, C_3H_4 .

Kovalente Carbide sind Verbindungen von Kohlenstoff mit Nichtmetallen. *Beispiele*: Borcarbide, Siliciumcarbide, CH_4 , CS_2 .

Metallische Carbide enthalten Kohlenstoffatome in den Lücken der Metallgitter. Die meist nicht stöchiometrischen Verbindungen (Legierungen) sind resistent gegen Säuren und leiten den elektrischen Strom. Sie sind sehr hart und haben hohe Schmelzpunkte. *Beispiele*: Fe_3C , Zementit; TaC, Tantalcarbide (Schmp. 3780 °C); WC (mit Cobalt zusammengesintert als Widia = wie Diamant).

Silicium (Si)

Geschichte: Kiesel (lat: silex), Quarzsand, Bergkristall und andere kieselsäurereichen Mineralien sind schon im Altertum zur Herstellung von Glas benutzt worden.

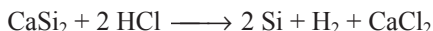
Im elementaren Zustand wurde Silicium erstmals von *Jöns Jakob Berzelius* 1822 durch Reduktion von SiF_4 mit metallischem Kalium erhalten. Die Fluorverbindungen des Siliciums, die Fluorkieselsäure H_2SiF_6 und SiF_4 waren bereits 50 Jahre vorher von *C. W. Scheele* aufgefunden worden.

Vorkommen: Silicium ist mit einem Prozentanteil von 27,5 % nach Sauerstoff das häufigste Element in der zugänglichen Erdkruste. Es kommt nur mit Sauerstoff verbunden vor: als Quarz (SiO_2) und in Form von Silicaten (Salze von Kieselsäuren) z.B. im Granit, in Tonen und Sanden; im Tier- und Pflanzenreich gelegentlich als Skelett- und Schalenmaterial.

Herstellung: Durch Reduktion von SiO_2 mit z.B. Magnesium, Aluminium, Kohlenstoff oder Calciumcarbid, CaC_2 , im elektrischen Ofen:

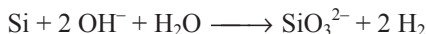


In sehr reiner Form erhält man Silicium bei der thermischen Zersetzung von SiH_4 oder von HSiCl_3 mit H_2 und anschließendem „Zonenschmelzen“. In hochreaktiver Form entsteht Silicium z.B. bei folgender Reaktion:



Eigenschaften: braunes Pulver oder — z.B. aus Aluminium auskristallisiert — schwarze Kristalle, Schmp. 1413°C . Silicium hat eine Gitterstruktur, die der des Diamanten ähnelt; es besitzt Halbleitereigenschaften. Silicium ist sehr reaktionsträge: Aus den Elementen bilden sich z.B. SiS_2 bei ca. 600°C , SiO_2 oberhalb 1000°C , Si_3N_4 bei 1400°C und SiC erst bei 2000°C . Eine Ausnahme ist die Reaktion von Silicium mit Fluor: Schon bei Zimmertemperatur bildet sich unter Feuererscheinung SiF_4 . **Silicide** entstehen beim Erhitzen von Silicium mit bestimmten Metallen im elektrischen Ofen, z.B. CaSi_2 .

Weil sich auf der Oberfläche eine SiO_2 -Schutzschicht bildet, wird Silicium von allen Säuren (außer Flusssäure) praktisch nicht angegriffen. In heißen Laugen löst sich Silicium unter Wasserstoffentwicklung und Silicatbildung:



Verwendung: Hochreines Silicium wird in der Halbleiter- und Solarzellentechnik verwendet.

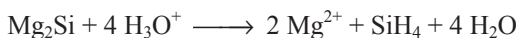
Silicium-Verbindungen

Siliciumverbindungen unterscheiden sich von den Kohlenstoffverbindungen in vielen Punkten.

Die bevorzugte Koordinationszahl von Silicium ist 4. In einigen Fällen wird die KZ 6 beobachtet. Silicium bildet nur in Ausnahmefällen ungesättigte Verbindungen. Stattdessen bilden sich polymere Substanzen. Die Si–O-Bindung ist stabiler als z.B. die C–O-Bindung. Zur Deutung gewisser Eigenschaften und Abstände zieht man gelegentlich auch die Möglichkeit von p_π - d_π -Bindungen in Betracht.

Siliciumwasserstoffe, Silane haben die allgemeine Formel $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$.

Herstellung: Als allgemeine Herstellungsmethode für Monosilan SiH_4 und höhere Silane eignet sich die Umsetzung von Siliciden mit Säuren, z.B.



SiH_4 und Si_2H_6 entstehen auch auf folgende Weise:



Auch eine Hydrierung von SiO_2 ist möglich.

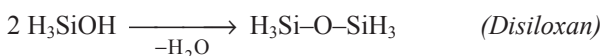
Eigenschaften: Silane sind extrem oxidationsempfindlich. Die Bildung einer Si–O-Bindung ist mit einem Energiegewinn von – im Durchschnitt – $368 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ verbunden. Sie reagieren daher mit Luft und Wasser explosionsartig mit lautem Knall. Ihre Stabilität nimmt von den niederen zu den höheren Gliedern hin ab. Sie sind säurebeständig. In den Silanen sind (im Gegensatz zu den Alkanen) das Siliciumatom positiv und die H-Atome negativ polarisiert.

SiH_4 und **Si_2H_6** sind farblose Gase. SiH_4 hat einen Schmp. von $-184,7^\circ\text{C}$ und einen Sdp. von $-30,4^\circ\text{C}$.

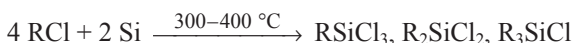
Mit Halogenen oder Halogenwasserstoffen können die H-Atome in den Silanen substituiert werden, z.B.



Diese Substanzen reagieren mit Wasser unter Bildung von Silicium-Wasserstoff-Sauerstoff-Verbindungen: In einem ersten Schritt entstehen **Silanole**, **Silandiole** oder **Silantriole**. Aus diesen bilden sich anschließend durch Kondensation die sog. **Siloxane**: Beispiel H_3SiCl :



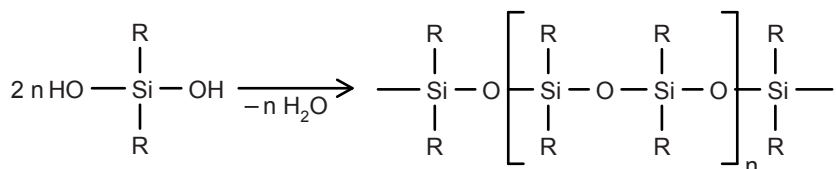
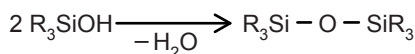
Alkylchlorsilane entstehen z.B. nach dem *Müller-Rochow-Verfahren*:



Bei dieser Reaktion dient Kupfer als Katalysator.

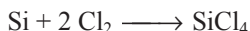
Alkylhalogensubstituierte Silane sind wichtige Ausgangsstoffe für die Herstellung von Siliconen.

Silicone (Silico-Ketone), Polysiloxane sind Polykondensationsprodukte der Orthokieselsäure $\text{Si}(\text{OH})_4$ und/oder ihrer Derivate, der sog. Silanole R_3SiOH , Silandiole $\text{R}_2\text{Si}(\text{OH})_2$ und Silantriole $\text{RSi}(\text{OH})_3$. Durch geeignete Wahl dieser Reaktionspartner, des Mischungsverhältnisses sowie der Art der Weiterverarbeitung erhält man ringförmige und kettenförmige Produkte, Blatt- oder Raumnetzstrukturen. Gemeinsam ist allen Substanzen die stabile Si–O–Si-Struktureinheit. *Beispiele* für den Aufbau von Siliconen:



Eigenschaften und Verwendung: Silicone $[\text{R}_2\text{SiO}]_n$ sind technisch wichtige Kunststoffe. Sie sind chemisch resistent, hitzebeständig, hydrophob und besitzen ein ausgezeichnetes elektrisches Isoliervermögen. Sie finden vielseitige Verwendung als Schmiermittel (Siliconöle, Siliconfette), als Harze, Dichtungsmaterial, Imprägnierungsmittel.

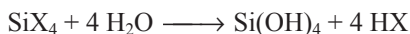
Halogenverbindungen des Siliciums haben die allgemeine Formel $\text{Si}_n\text{X}_{2n+2}$. Die Anfangsglieder bilden sich aus den Elementen, z.B.



Verbindungen mit $n > 1$ entstehen aus den Anfangsgliedern durch Disproportionierung oder Halogenentzug, z.B. mit Si. Es gibt auch gemischte Halogenverbindungen wie SiF_3I , SiCl_2Br_2 , SiFCl_2Br .

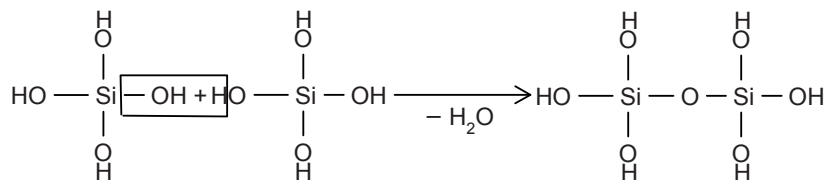
Beispiele: SiF_4 ist ein farbloses Gas. SiCl_4 ist eine farblose Flüssigkeit mit Schmp. $-70,4^\circ\text{C}$ und Sdp. $57,57^\circ\text{C}$. SiBr_4 ist eine farblose Flüssigkeit mit Schmp. $5,2^\circ\text{C}$ und Sdp. $152,8^\circ\text{C}$. SiI_4 bildet Kristalle mit einem Schmp. von $120,5^\circ\text{C}$.

Alle Halogenverbindungen reagieren mit Wasser:



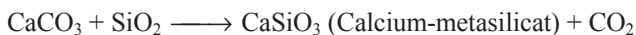
Kieselsäuren

$\text{Si}(\text{OH})_4$, „Orthokieselsäure“ ist eine sehr schwache Säure ($\text{pK}_{\text{s}1} = 9,66$). Sie ist nur bei einem pH-Wert von 3,20 einige Zeit stabil. Bei Änderung des pH-Wertes spaltet sie *intermolekular* Wasser ab:



Weitere Wasserabspaltung (**Kondensation**) führt über **Polykieselsäuren** $H_{2n+2}Si_nO_{3n+1}$ zu **Metakieselsäuren** $(H_2SiO_3)_n$. Für $n = 3, 4$ oder 6 entstehen **Ringe**, für $n = \infty$ **Ketten**. Die Ketten können weiterkondensieren zu **Bändern** $(H_6Si_4O_{11})_\infty$, die Bänder zu **Blattstrukturen** $(H_2Si_2O_5)_\infty$, welche ihrerseits zu **Raumnetzstrukturen** weiterkondensieren können. Als Endprodukt entsteht als ein hochpolymerer Stoff $(SiO_2)_\infty$, das Anhydrid der Orthokieselsäure. In allen Substanzen liegt das Silicium-Atom in der Mitte eines Tetraeders aus Sauerstoffatomen.

Die Salze der verschiedenen Kieselsäuren heißen **Silicate**. Man kann sie künstlich durch Zusammenschmelzen von Siliciumdioxid SiO_2 (Quarzsand) mit Basen oder Carbonaten herstellen: z.B.



Man unterscheidet (Abb. 28):

- a) **Inselsilicate** mit isolierten SiO_4 -Tetraedern ($ZrSiO_4$, Zirkon).
- b) **Gruppensilicate** mit einer begrenzten Anzahl verknüpfter Tetraeder: $ScSi_2O_7$, Thortveitit.
(Ringsilicate) Dreiringe: Benitoit, $BaTi[Si_3O_9]$; Sechsringe: Beryll, $Al_2Be_3[Si_6O_{18}]$.
- c) **Kettensilicate** mit eindimensional unendlichen Ketten aus $[Si_2O_6]^{4-}$ -Einheiten und Doppelketten (Band-Silicate) aus $[Si_4O_{11}]^{6-}$ -Einheiten.
- d) **Schichtsilicate** (Blatt-Silicate) mit zweidimensional unendlicher Struktur mit $[Si_2O_5]^{2-}$ -Einheiten. Die Kationen liegen zwischen den Schichten. Wichtige Schichtsilicate sind die Tonminerale und Glimmer. Aus der Schichtstruktur ergeben sich die (besonderen) Eigenschaften von Talk als Schmiermittel, Gleitmittel, die Spaltbarkeit bei Glimmern, oder das Quellvermögen von Tonen.
- e) **Gerüstsilicate** mit dreidimensional unendlicher Struktur, siehe $(SiO_2)_x$. In diesen Substanzen ist meist ein Teil des Si durch Al ersetzt. Zum Ladungsausgleich sind Kationen wie K^+ , Na^+ , Ca^{2+} eingebaut, z.B. $Na[AlSi_3O_8]$, Albit (Feldspat).

In den sog. **Zeolithen** gibt es Kanäle und Röhren, in denen sich Kationen und Wassermoleküle befinden. Letztere lassen sich leicht austauschen. Sie dienen daher als Ionenaustauscher (Permutite) und Molekularsiebe und als Ersatz von Phosphat in Waschmitteln.

„**Wasserglas**“ heißen wässrige Lösungen von Alkalisilicaten. Sie enthalten vorwiegend Salze: $M(I)_3HSiO_4$, $M_2H_2SiO_4$, MH_3SiO_4 . Wasserglas ist ein mineralischer Leim, der zum Konservieren von Eiern, zum Verkleben von Glas, als Flammenschutzmittel usw. verwendet wird.

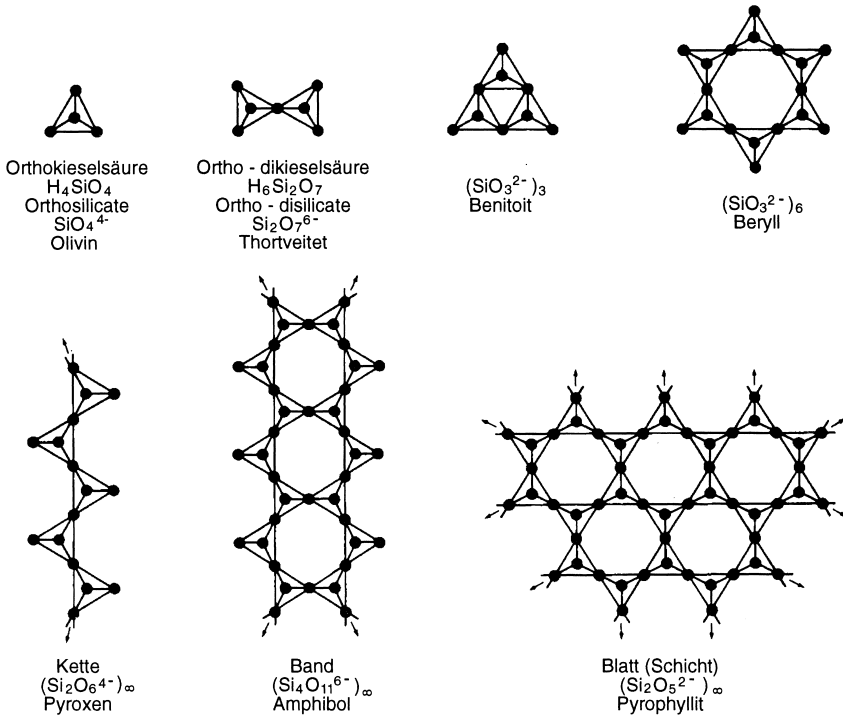
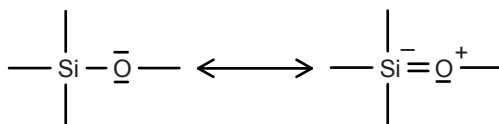


Abb. 28. Ausgewählte Beispiele für die Anordnung von Sauerstofftetraedern in Silicaten. Die Si-Atome, welche die Tetraedermitten besetzen, sind weggelassen

SiO₂, Siliciumdioxid kommt rein vor als Quarz, Bergkristall (farblos), Amethyst (violett), Rauchtopas (braun), Achat, Opal, Kieselsinter etc. Es ist Bestandteil der Körperhülle der Diatomeen (Kieselgur, Infusorienerde). SiO₂ ist ein hochpolymerer Stoff (Unterschied zu CO₂!). Es existiert in mehreren Modifikationen wie Quarz, Cristobalit, Tridymit, Coesit, Stishovit. In allen Modifikationen mit Ausnahme des Stishovits hat Silicium die Koordinationszahl 4. Im Stishovit hat Silicium die Koordinationszahl 6!

Die besondere Stabilität der Si–O-Bindung wird dadurch erklärt, dass man zusätzlich zu den (polarisierten) Einfachbindungen p_π - d_π -Bindungen annimmt. Diese kommen dadurch zustande, dass freie p-Elektronenpaare des Sauerstoffs in leere d-Orbitale des Siliciums eingebaut werden:



Eigenschaften: SiO_2 ist sehr resistent. Es ist im Allgemeinen unempfindlich gegen Säuren. *Ausnahme:* HF bildet über $\text{SiF}_4 \longrightarrow \text{H}_2\text{SiF}_6$. Mit Laugen entstehen langsam Silicate. Durch Zusammenschmelzen mit Alkalihydroxiden oder -carbonaten entstehen glasige Schmelzen, deren wässrige Lösungen das Wasserglas darstellen.



„*Kieselgel*“ besteht vorwiegend aus der Polykieselsäure $(\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5)_\infty$ (Blattstruktur). Durch geeignete Trocknung erhält man daraus „Kiesel-Xerogele“ = Silica-Gele. Diese finden wegen ihres starken Adsorptionsvermögens vielseitige Verwendung, z.B. mit CoCl_2 imprägniert als „*Blaugel*“ (Trockenmittel). Der Wassergehalt zeigt sich durch Rosafärbung an (Co-Aquakomplex). Kieselgel ist ferner ein beliebtes chromatographisches Adsorbens.

Im Knallgasgebläse geschmolzener Quarz liefert **Quarzglas**, das sich durch einen geringen Ausdehnungskoeffizienten auszeichnet. Es ist außerdem gegen alle Säuren außer HF beständig und lässt im Gegensatz zu normalem Glas ultraviolettes Licht durch.

Durch Zusammenschmelzen von Sand (SiO_2), Kalk (CaO) und Soda (Na_2CO_3) erhält man die gewöhnlichen Gläser wie **Fensterglas** und **Faschenglas** (Na_2O , CaO , SiO_2).

Spezielle Glassorten entstehen mit Zusätzen. B_2O_3 setzt den Ausdehnungskoeffizienten herab (Jenaer Glas, Pyrexglas). Kali-Blei-Gläser enthalten K_2O und PbO (Bleikristallglas, Flintglas). Milchglas erhält man z.B. mit SnO_2 .

Als **Gläser** bezeichnet man allgemein *unterkühlte* Schmelzen aus Quarzsand und unterschiedlichen Zusätzen.

Glasfasern entstehen aus Schmelzen geeigneter Zusammensetzung. Sie sind Beispiele für sog. Synthesefasern (Chemiefasern). E-Glas = alkaliarmes $\text{Ca}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{B}/\text{Silicat}$ -Glas; es dient zur Kunststoffverstärkung und im Elektrosektor.

Mineralfaser-Dämmstoffe bestehen aus glasigen kurzen, regellos angeordneten Fasern. Hauptanwendungsgebiete: Wärme-, Schall-, Brandschutz.

Asbest ist die älteste anorg. Naturfaser. Er besteht aus faserigen Aggregaten silicatischer Minerale.

Chrysotil-Asbeste (Serpentinasbeste), $\text{Mg}_3(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ sind fein- und parallelfaserig (spinnbar), alkalibeständig.

Amphibol-Asbeste (Hornblendasbest, z.B. $(\text{Mg}, \text{Fe}^{2+})_7(\text{OH})_2[\text{Si}_8\text{O}_{22}]$ enthalten starre Kristall-Nadeln und sind säurestabil.

Ersatzstoffe: silicatische Mineralfasern, Al_2O_3 -Fasern u.a.

Über Edelsteine s. S. 261.

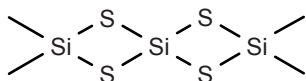
H_2SiF_6 , Kieselfluorwasserstoffsäure entsteht durch Reaktion von SiF_4 mit H_2O .



Sie ist eine starke Säure, jedoch im wasserfreien Zustand unbekannt. Ihre Salze sind die Hexafluorosilicate.

SiC , Siliciumcarbid (Carborundum) entsteht aus SiO_2 und Koks bei ca. $2000^\circ C$. Man kennt mehrere Modifikationen. Allen ist gemeinsam, dass die Atome jeweils **tetraedrisch** von Atomen der anderen Art umgeben sind. Die Bindungen sind überwiegend kovalent. SiC ist sehr hart, chemisch und thermisch sehr stabil und ein Halbleiter. *Verwendung:* als Schleifmittel, als feuerfestes Material, für Heizwiderstände (Silitstäbe).

SiS_2 , Siliciumdisulfid bildet sich aus den Elementen beim Erhitzen auf Rotglut ($\Delta H^\circ = -207 \text{ kJ}$). Die farblosen Kristalle zeigen eine Faserstruktur. Im Gegensatz zu $(SiO_2)_x$ besitzt $(SiS_2)_x$ eine Kettenstruktur, da die Tetraeder kantenverknüpft sind:



Germanium (Ge)

Geschichte: Germanium wurde 1885 von *Clemens Winkler* entdeckt. Bei der Analyse eines bei Freiberg aufgefundenen Silbererzes wurde stets ein Fehlbetrag von 6–7 % beobachtet. Ursache hierfür war das unbekannte Element. Es war das 1871 von *D. I. Mendelejeff* auf Grund des PSE vorausgesagte „Eksasilicium“. Nach seinem deutschen Vorkommen hat es sein Entdecker Germanium genannt.

Vorkommen: Germanium ist weit verbreitet, kommt aber nur in sehr geringen Konzentrationen vor; Clarke-Wert (= Durchschnittsgehalt in der Erdkruste): 1,5 g/t. Es wird als Begleiter in Kupfer- und Zinkerzen gefunden (Mansfelder Kupferschiefer). Die wichtigsten Minerale sind Argyrodit, Canfieldit, Germanit und Reniérit.

Eigenschaften: Germanium steht im Periodensystem in der Serie der Halbmetalle, wird aber nach neuerer Definition als Halbleiter klassifiziert. Elementares Germanium ist sehr spröde und an der Luft bei Raumtemperatur sehr beständig. Erst bei starkem Glühen in einer Sauerstoff-Atmosphäre oxidiert es zu Germanium(IV)-oxid (GeO_2). Germanium ist zwei- und vierwertig. Germanium(IV)-Verbindungen sind am beständigsten. Von Salzsäure, Kalilauge und verdünnter Schwefelsäure wird Germanium nicht angegriffen. In alkalischen Wasserstoffperoxid-Lösungen, konzentrierter heißer Schwefelsäure und konzentrierter Salpetersäure wird es dagegen unter Bildung von Germaniumdioxidhydrat aufgelöst. Gemäß seiner

Stellung im Periodensystem steht es in seinen chemischen Eigenschaften zwischen Silicium und Zinn.

Germanium weist als einer der wenigen Stoffe die Eigenschaft der Dichteanomalie auf. Seine Dichte ist in festem Zustand niedriger als in flüssigem.

Verwendung: Als Halbleiter war es das führende Material in der Elektronik, bis es vom Silicium verdrängt wurde. Anwendungen finden sich heute in der Hochfrequenztechnik (z.B. als Siliziumgermanium-Verbindungshalbleiter) und Detektortechnologie (z. B. als Röntgendetektor). Für Solarzellen aus Galliumarsenid (GaAs) werden zum Teil Wafer aus Germanium als Trägermaterial verwendet.

Seine zweite Hauptanwendung findet es in der Infrarotoptik in Form von Fenstern und Linsen-Systemen aus poly- oder monokristallinem Germanium sowie optischen Gläsern mit Infrarotdurchlässigkeit, so genannten Chalkogenidgläsern. Einsatzgebiete hierfür sind militärische und zivile Nachtsichtgeräte sowie Thermografiekameras. Mit diesen können beispielsweise Häuser auf Lecks in der Wärmedämmung untersucht werden.

Zinn (Sn)

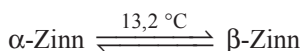
Geschichte: Zinn (althochdeutsch „zein“: „Stab“, „Stäbchen“, „Zweig“) gehört zu den ältesten bekannten Metallen (spätestens 3500 v. Chr.). In Form der Bronze ist es schon in den ersten Zeiten menschlicher Kultur in Gebrauch gewesen (Bronzezeit, etwa 2200 bis 1200 v. Chr.).

Vorkommen: Als Zinnstein SnO_2 und Zinnkies $\text{Cu}_2\text{FeSnS}_4 \equiv \text{Cu}_2\text{S} \cdot \text{FeS} \cdot \text{SnS}_2$.

Herstellung: Durch „Rösten“ von Schwefel und Arsen gereinigter Zinnstein, SnO_2 , wird mit Koks reduziert. Erhitzt man anschließend das noch mit Eisen verunreinigte Zinn wenig über den Schmelzpunkt von Zinn, lässt sich das flüssige Zinn von einer schwerer schmelzenden Fe–Sn-Legierung abtrennen („Seigern“).

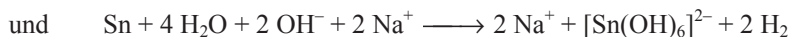
Eigenschaften: silberweißes, glänzendes Metall, Schmp. 231,91 °C. Es ist sehr weich und duktil und lässt sich z.B. zu Stanniol-Papier auswalzen.

Vom Zinn kennt man neben der *metallischen* Modifikation (β -Zinn) auch eine *nichtmetallische* Modifikation α -Zinn (auch graues Zinn) mit Diamantgitter:



Metallisches Zinn ist bei gewöhnlicher Temperatur unempfindlich gegen Luft, schwache Säuren und Basen. Beim Erhitzen in fein verteilter Form verbrennt es an der Luft zu SnO_2 . Mit Halogenen bilden sich die Tetrahalogenide SnX_4 . In starken Säuren und Basen geht Zinn in Lösung:





Beim Eindampfen lässt sich Natriumstannat $\text{Na}_2[\text{Sn}(\text{OH})_6]$ isolieren.

Verwendung: Zum Verzinnen (Beispiel: verzinntes Eisenblech = Weißblech. Es ist vor Korrosion geschützt und eignet sich für Konservendosen). Als Legierungsbestandteil: Bronze = Zinn + Kupfer; Britanniametall = Zinn + Antimon + wenig Kupfer; Weichlot oder Schnellot = 40–70 % Zinn und 30–60 % Blei.

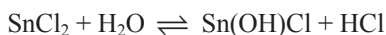
Zinn-Verbindungen

In seinen Verbindungen kommt Zinn in den Oxidationsstufen +2 und +4 vor. Die vierwertige Stufe ist die beständigste. Zinn(II)-Verbindungen sind starke Reduktionsmittel.

Am Beispiel des SnCl_2 und SnCl_4 kann man zeigen, dass in Verbindungen mit höherwertigen Metallkationen der kovalente Bindungsanteil größer ist als in Verbindungen mit Kationen geringerer Ladung (kleinerer Oxidationszahl). Die höher geladenen Kationen sind kleiner und haben eine größere polarisierende Wirkung auf die Anionen als die größeren Kationen mit kleinerer Oxidationszahl (Ionenradien: Sn^{2+} : 112 pm, Sn^{4+} : 71 pm). Dementsprechend ist SnCl_2 eine feste, salzartig gebaute Substanz und SnCl_4 eine Flüssigkeit mit SnCl_4 -Molekülen.

Zinn(II)–Verbindungen

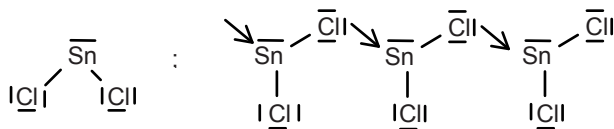
SnCl_2 bildet sich beim Auflösen von Zinn in Salzsäure. Es kristallisiert wasserhaltig als $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ („Zinnsalz“). In verdünnter Lösung erfolgt Hydrolyse:



Wasserfreies SnCl_2 entsteht aus $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ durch Erhitzen in HCl -Gasatmosphäre auf Rotglut.

SnCl_2 ist ein starkes Reduktionsmittel.

Im Gaszustand ist monomeres SnCl_2 gewinkelt gebaut. Festes $(\text{SnCl}_2)_x$ enthält SnCl_3 -Struktureinheiten.



$\text{Sn}(\text{OH})_2$ entsteht als weißer, schwerlöslicher Niederschlag beim tropfenweisen Zugeben von Alkalilaugen zu $\text{Sn}(\text{II})$ -Salzlösungen:



Als amphoterer Hydroxid löst es sich sowohl in Säuren als auch in Basen:



Diese Stannat(II)-Anionen sind starke Reduktionsmittel.

SnS ist dunkelbraun. Es bildet metallglänzende Blättchen. Es ist unlöslich in farblosem „Schwefelammon“.

Zinn(IV)-Verbindungen

SnCl₄ entsteht durch Erhitzen von Zinn im Cl₂-Strom. Es ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Schmp. –36,2 °C, Sdp. 114,1 °C). Mit Wasser reagiert es unter Hydrolyse und Bildung von kolloidgelöstem SnO₂. Es lässt sich auch ein Hydrat SnCl₄ · 5 H₂O („Zinnbutter“) isolieren.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine wässrige Lösung von SnCl₄ bildet sich Hexachlorozinnsäure H₂[SnCl₆] · 6 H₂O. Ihr Ammoniumsalz (Pinksalz) wird als Beizmittel in der Färberei verwendet.

SnCl₄ ist eine starke Lewis-Säure, von der viele Addukte bekannt sind.

SnO₂ kommt in der Natur als Zinnstein vor. Herstellung durch Erhitzen von Zinn an der Luft („Zinnasche“). Es dient zur Herstellung von Email. Beim Schmelzen mit NaOH entsteht Natriumstannat(IV): Na₂[Sn(OH)₆]. Dieses Natriumhexahydroxostannat (Präpariersalz) wird in der Färberei benutzt. Die zugrunde liegende freie Zinnsäure ist unbekannt.

SnS₂, Zinndisulfid, Musivgold bildet sich in Form goldglänzender, durchscheinender Blättchen beim Schmelzen von Zinn und Schwefel unter Zusatz von NH₄Cl. Es findet Verwendung als Goldbronze. Bei der Umsetzung von Zinn(IV)-Salzen mit H₂S ist es als gelbes Pulver erhältlich. Mit Alkalisulfid bilden sich Thio-stannate:



Blei (Pb)

Geschichte: Blei (lat. **Plumbum**) gehört zu den am längsten bekannten Metallen. Es kannten bereits die alten Ägypter, sehr wahrscheinlich auch die Israeliten. Die Römer benutzten das Blei hauptsächlich für Wasserleitungsrohre. Bleipräparate wie Bleiglätte PbO, Mennige Pb₃O₄, Bleiweiß (bas. Bleicarbonat) sind schon den alten Griechen und Römern gekannt gewesen.

Vorkommen: selten gediegen, dagegen sehr verbreitet als Bleiglanz, PbS, und Weißbleierz, PbCO₃, etc.

Herstellung: PbS kann z.B. nach folgenden zwei Verfahren in elementares Blei übergeführt werden:

(1.) Röst-Reduktionsverfahren:

- a) $\text{PbS} + 1\frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ „Röstarbeit“
 b) $\text{PbO} + \text{CO} \longrightarrow \text{Pb} + \text{CO}_2$ „Reduktionsarbeit“

(2.) Röst-Reaktionsverfahren: Hierbei wird PbS unvollständig in PbO übergeführt. Das gebildete PbO reagiert mit dem verbliebenen PbS nach der Gleichung:



Das auf diese Weise gewonnene Blei (Werkblei) kann u.a. elektrolytisch gereinigt werden.

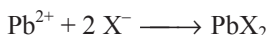
Verwendung: Blei findet vielseitige Verwendung im Alltag und in der Industrie, wie z.B. in Akkumulatoren, als Legierungsbestandteil im Schrotmetall (Pb/As), Letternmetall (Pb, Sb, Sn), Blei-Lagermetalle usw.

Blei-Verbindungen

In seinen Verbindungen kommt Blei in der Oxidationsstufe +2 und +4 vor. Die zweiwertige Oxidationsstufe ist die beständige. Vierwertiges Blei ist ein starkes Oxidationsmittel.

Blei(II)-Verbindungen

PbX₂, Blei(II)-Halogenide (X = F, Cl, Br, I) bilden sich nach der Gleichung:



Sie sind relativ schwerlöslich. PbF₂ ist in Wasser praktisch unlöslich.

PbSO₄: $\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4$, ist eine weiße, schwerlösliche Substanz.

PbO, Bleiglätte ist ein Pulver (gelbe oder rote Modifikation). Es entsteht durch Erhitzen von Pb, PbCO₃ usw. an der Luft und dient zur Herstellung von Bleigläsern.

PbS kommt in der Natur als Bleiglanz vor. Aus Bleisalzlösungen fällt es mit S²⁻-Ionen als schwarzer, schwerlöslicher Niederschlag aus.

$$L_{\text{PbS}} = 3,4 \cdot 10^{-28} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$$

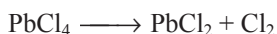
Wegen des kleinen Löslichkeitsproduktes ist es eine sehr empfindliche Nachweisreaktion für Blei.

Pb(OH)₂ bildet sich durch Einwirkung von Alkalilaugen oder NH₃ auf Bleisalzlösungen. Es ist ein weißes, in Wasser schwerlösliches Pulver. In konzentrierten Alkalilaugen löst es sich unter Bildung von Plumbaten(II):

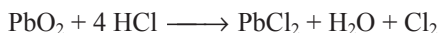


Blei(IV)-Verbindungen

PbCl₄ ist unbeständig:



PbO₂, **Bleioxid** entsteht als braunschwarzes Pulver bei der Oxidation von Blei(II)-Salzen durch starke Oxidationsmittel wie z.B. Cl₂ oder durch anodische Oxidation ($\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^{4+}$). PbO₂ wiederum ist ein relativ starkes Oxidationsmittel:



Beachte seine Verwendung im Blei-Akku:

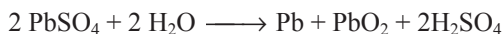
Anode: Bleigitter, gefüllt mit Bleischwamm; **Kathode:** Bleigitter, gefüllt mit PbO₂; Elektrolyt 20–30 %ige H₂SO₄.

Anodenvorgang: $\text{Pb} \longrightarrow \text{Pb}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ($\text{Pb}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \text{PbSO}_4$)
(negativer Pol)

Kathodenvorgang: $\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{e}^- \longrightarrow \text{PbSO}_4 + 6 \text{H}_2\text{O}$
(positiver Pol)

Das Potential einer Zelle beträgt ca. 2 V.

Beim *Aufladen* des Akkus wird aus PbSO₄ elementares Blei und PbO₂ zurückgebildet:



Beachte: Beim Entladen (Stromentnahme) wird H₂SO₄ verbraucht und H₂O gebildet. Dies führt zu einer Verringerung der Spannung. Durch Dichtemessungen der Schwefelsäure lässt sich daher der Ladungszustand des Akkus überprüfen.

Pb₃O₄, **Mennige** enthält Blei in beiden Oxidationsstufen: Pb₂[PbO₄] (Blei(II)-orthoplumbat(IV)). Als leuchtendrotes Pulver entsteht es beim Erhitzen von fein - verteiltem PbO an der Luft auf ca. 500 °C.

Inert-pair-Effekt

Blei wird häufig dazu benutzt, um gewisse Valenz-Regeln in den Hauptgruppen des PSE aufzuzeigen.

In einer Hauptgruppe mit z.B. geradzahlgiger Nummer sind ungeradzahlgige Valenzen wenig begünstigt, wenn nicht gar unmöglich. Pb_3O_4 ist ein „valenzgemischtes“ salzartiges Oxid.

Ein Beispiel für ein Element mit ungeradzahlgiger Gruppennummer ist $\text{Sb}_2\text{O}_4 = \text{Sb(III)Sb(V)O}_4$.

Als Erklärung für das Fehlen bestimmter Wertigkeitsstufen für ein Element, wie z.B. Blei oder Antimon, dient die Vorstellung, dass die s-Elektronen nicht einzeln und nacheinander abgegeben werden. Sie werden erst abgegeben, wenn eine ausreichende Ionisierungsenergie verfügbar ist: = „inert electron pair“.

V. Hauptgruppe

Stickstoffgruppe (N, P, As, Sb, Bi)

Die Elemente dieser Gruppe bilden die V. Hauptgruppe des PSE. Sie haben alle die Elektronenkonfiguration s^2p^3 und können durch Aufnahme von drei Elektronen ein Oktett erreichen. Sie erhalten damit formal die Oxidationsstufe -3 . *Beispiele:* NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 . Die Elemente können auch bis zu 5 Valenzelektronen abgeben. Ihre Oxidationszahlen können demnach Werte von -3 bis $+5$ annehmen. Die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe nimmt in der Gruppe von oben nach unten ab. Bi_2O_5 ist im Gegensatz zu P_4O_{10} ein starkes Oxidationsmittel. H_3PO_3 ist im Vergleich zu $\text{Bi}(\text{OH})_3$ ein starkes Reduktionsmittel.

Der Metallcharakter nimmt innerhalb der Gruppe nach unten hin zu: Stickstoff ist ein typisches Nichtmetall, Bismut ein typisches Metall. Die Elemente Phosphor, Arsen und Antimon kommen in metallischen und nichtmetallischen Modifikationen vor. Diese Erscheinung heißt *Allotropie*.

Beachte: Stickstoff kann als Element der 2. Periode in seinen Verbindungen maximal vierbindig sein (Oktett-Regel).

Stickstoff (N)

Geschichte: In der zweiten Hälfte des 18. Jd.s war bekannt, dass die Luft einen Bestandteil enthält, der die Atmung und Verbrennung nicht unterhält (*C. W. Scheele* 1777, „Abhandlung von der Luft und dem Feuer“). *A. L. de Lavoisier* nannte die „verdorbene Luft“ (*Scheele*) Azote, d.h. Stickgas oder Stickstoff (= Leben nicht unterhaltend). Nach der Entdeckung, dass sich Salpetersäure vom Stickstoff ableitet, wurde von *Jean-Antoine Chaptal* der Name nitrogène vorgeschlagen. Daraus wurde *Nitrogenium*. Die Verbindungen des Stickstoffs.

Salpetersäure und Ammoniak waren in Form ihrer Salze schon den arabischen Alchemisten bekannt. Die Herstellung von freier Salpetersäure wird schon von *Geber* (14. oder 15. Jd.) beschrieben. Ammoniak in Gasform herzustellen konnte erst *Joseph Priestley* 1774.

Die Nutzbarmachung von Luftstickstoff zur großtechnischen Synthese von Ammoniak und Salpetersäure gelang erst nach 1904 mit der Kalkstickstofferzeugung von *Rothe-Frank-Caro*, der Salpeterherstellung nach dem Verfahren von *Kristian Birkeland* und *Sam Eyde* seit 1905, Salpeterdarstellung durch katalytische

Tabelle 12. Eigenschaften der Elemente der Stickstoffgruppe

Element	Stickstoff	Phosphor	Arsen	Antimon	Bismut
Elektronenkonfiguration	[He]2s ² 2p ³	[Ne]3s ² 3p ³	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Schmp. [°C]	−210	44 ^a	817 (28,36 bar) ^b	631	271
Sdp. [°C]	−196	280	subl. bei 613°C ^b	1380	1560
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1400	1010	950	830	700
Atomradius [pm] (kovalent)	70	110	118	136	152
Ionenradius [pm] E ³⁺	13	35	46	62	74
Elektronegativität	3,0	2,1	2,0	1,9	1,9
Metallischer Charakter	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektropositiven Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektronegativen Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Basencharakter der Oxide	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Halogenide	_____	_____	_____	_____	_____

^aweiße Modifikation

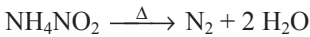
^bgraues As

Ammoniakverbrennung nach *Wilhelm Ostwald* seit 1906, Ammoniakherstellung nach dem *Haber-Bosch*-Verfahren seit 1909.

Vorkommen: Luft enthält 78,09 Volumenanteile (%) Stickstoff. Gebunden kommt Stickstoff u.a. vor im Salpeter KNO_3 , Chilesalpeter NaNO_3 und als Bestandteil von Eiweiß.

Gewinnung: **Technisch** durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft. Stickstoff hat einen Sdp. von -196°C und verdampft zuerst. Sauerstoff (Sdp. -183°C) bleibt zurück.

Stickstoff entsteht z.B. auch beim Erhitzen von Ammoniumnitrit:



Eigenschaften: Stickstoff ist nur als Molekül N_2 beständig (Abb. 29). Er ist farb-, geruch- und geschmacklos und schwer löslich in H_2O . Er ist nicht brennbar und unterhält nicht die Atmung. N_2 ist sehr reaktionsträge, weil die N-Atome durch eine **Dreifachbindung** zusammengehalten werden, $\text{N}_2: [\text{N}\equiv\text{N}]$. Die Bindungsenergie beträgt $945 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Beim Erhitzen mit Si, B, Al und Erdalkalimetallen bilden sich Verbindungen, die Nitride. (Li_3N bildet sich auch schon bei Zimmertemperatur.)

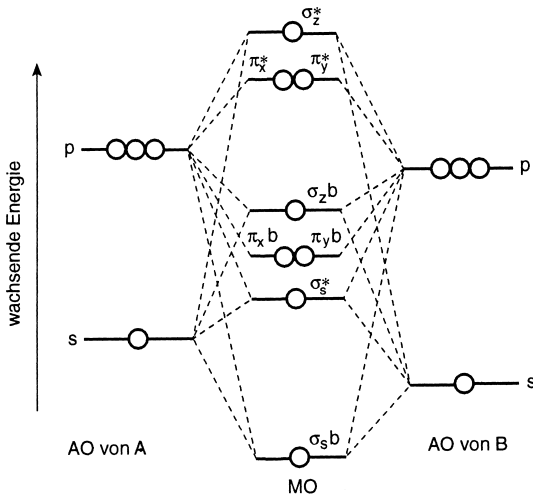


Abb. 29. MO-Energiediagramm für AB-Moleküle; B ist der elektronegravere Bindungspartner. *Beispiele:* CN^- , CO, NO. Beachte: Für N_2 haben die AO auf beiden Seiten die gleiche Energie. Die Konfiguration ist $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_{x,y}^b)^4(\sigma_z^b)^2$. Es gibt somit **eine** σ -Bindung und **zwei** π -Bindungen. Vergleiche den Unterschied in der Reihenfolge der MO beim O_2 -Molekül, S. 138! Es beruht darauf, dass hier eine Wechselwirkung zwischen den 2s-AO und den 2p-AO auftritt, weil die Energiedifferenz zwischen diesen Orbitalen klein ist.

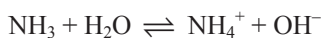
Verwendung: Stickstoff wird als billiges Inertgas sehr häufig bei chemischen Reaktionen eingesetzt. Das unter Druck verflüssigte Gas ist in dunkelgrün gestrichenen Stahlflaschen im Handel Ausgangsstoff für NH_3 -Synthese.

Zusammensetzung trockener Luft in Volumenanteilen (%): N_2 : 78,09; O_2 : 20,95; Ar: 0,93; CO_2 : 0,03; restliche Edelgase sowie CH_4 .

Stickstoff-Verbindungen

Salzartige Nitride werden von den stark elektropositiven Elementen (Alkali- und Erdalkalimetalle, Zn, Cd) gebildet. Sie enthalten in ihrem Ionengitter das N^{3-} -Anion. Bei der Hydrolyse entsteht NH_3 .

NH_3 , Ammoniak ist ein farbloses, stechend riechendes Gas. Es ist leichter als Luft und löst sich sehr leicht in Wasser (Salmiakgeist). Die Lösung reagiert alkalisch:



Flüssiges Ammoniak ist ein *wasserähnliches Lösemittel* (Sdp. $-33,4^\circ\text{C}$). Im Vergleich zum Ionenprodukt des Wassers ist dasjenige von flüssigem NH_3 sehr klein:

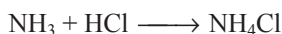


Flüssiges (wasserfreies) Ammoniak löst Alkali- und Erdalkalimetalle mit blauer Farbe. Die Blaufärbung rührt von solvatisierten Elektronen her: $e^- \cdot n \text{NH}_3$. Die Lösung ist ein starkes Reduktionsmittel.

NH_3 ist eine starke Lewis-Base und kann als Komplexligand fungieren.

Beispiele: $[\text{Ni}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$.

Mit Protonen bildet NH_3 *Ammonium-Ionen* NH_4^+ . *Beispiel:*



Alle Ammoniumsalze sind leicht flüchtig.

Das NH_4^+ -Ion zeigt Ähnlichkeiten mit den Alkalimetall-Ionen.

Herstellung: Großtechnisch: aus den Elementen nach *Haber/Bosch*:



Das Gleichgewicht verschiebt sich bei dieser Reaktion mit sinkender Temperatur und steigendem Druck nach rechts. Leider ist die Reaktionsgeschwindigkeit bei Raumtemperatur praktisch Null. Katalysatoren wie α -Eisen wirken aber erst bei ca. $400\text{--}500^\circ\text{C}$ genügend beschleunigend. Weil die Reaktion exotherm verläuft, befinden sich bei dem Druck 1 bar bei dieser Temperatur nur ca. 0,1 Volumenanteile (%) Ammoniak im Gleichgewicht mit den Ausgangsstoffen. Da die Ammo-

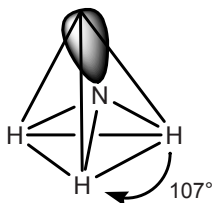


Abb. 30. Molekülstruktur von Ammoniak (NH_3) ($\text{sp}^3 = 1 \text{ s-AO} + 3 \text{ p-AO}$)

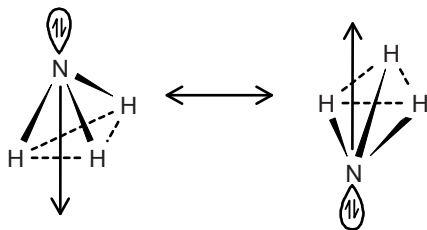


Abb. 31. Inversion im NH_3 -Molekül

niakbildung unter Volumenverminderung verläuft, kann man durch Druckerhöhung die Ausbeute an Ammoniak beträchtlich erhöhen (Prinzip von *Le Chatelier*, s. Bd. I).

Reaktionsbedingungen: Temperatur 400–500 °C, Druck 200 bar, Ausbeute: 21 %. Andere Verfahren arbeiten bei Drücken von 750 oder 1000 bar. Die Ammoniakausbeute ist dann entsprechend höher. Die hohen Drücke bedingen jedoch einen größeren apparativen Aufwand. Der Reaktor besteht aus einem Cr/Mo-Stahlmantel und innen aus V2A-Stahl.

Verwendung von Ammoniak: zur Herstellung von Düngemitteln wie $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, zur Herstellung von Salpetersäure (Ostwald-Verfahren), zur Sodaherstellung, für Reinigungszwecke, als Kältemittel.

Im NH_3 -Molekül (Abb. 30) und seinen Derivaten kann das N-Atom durch die von den drei Bindungspartnern aufgespannte Ebene „hindurchschwingen“. Die Energiebarriere für das als **Inversion** (Abb. 31) bezeichnete Umklappen beträgt etwa $24 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Im NH_3 -Molekül schwingt das N-Atom mit einer Frequenz von $2,387 \cdot 10^{10} \text{ Hz}$. Diese Inversion ist der Grund dafür, dass bei $|\text{NR}^1\text{R}^2\text{R}^3|$ -Molekülen im allgemeinen keine optischen Isomere gefunden werden (s. Bd. II).

Werden im NH_3 -Molekül die H-Atome durch Reste R substituiert, erhält man **Amine**: z.B. $\text{CH}_3\text{N}^-\text{H}_2$, Monomethylamin, $(\text{CH}_3)_2\text{N}^-\text{H}$, Dimethylamin, $(\text{CH}_3)_3\text{N}$, Trimethylamin. Ihre Struktur leitet sich vom Tetraeder des $|\text{NH}_3|$ ab.

Ausnahme: $(\text{H}_3\text{Si})_3\text{N}$, Trisilylamin, ist eben gebaut. Man erklärt dies damit, dass sich zwischen einem p-Orbital des N-Atoms und d-Orbitalen der Si-Atome partielle $\text{d}_\pi\text{-p}_\pi$ -Bindungen ausbilden. Es ist eine sehr schwache Lewis-Base.

Ersetzt man im NH_3 -Molekül ein H-Atom durch Metalle, entstehen **Amide**. *Beispiel:* Na^+NH_2^- , Natriumamid.

Herstellung von Natriumamid:



Werden **zwei** H-Atome durch Metalle ersetzt, erhält man **Imide**. *Beispiel:* $(\text{Li}^+)_2\text{NH}^{2-}$.

Nitride enthalten das N^{3-} -Ion. *Beispiel:* $(\text{Li}^+)_3\text{N}^{3-}$. Mit Wasser entwickeln diese Salze Ammoniak. Es handelt sich demnach um Salze von NH_3 .

N_2H_4 , Hydrazin ist eine *endotherme* Verbindung ($\Delta H(\text{fl}) = +55,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$). Bei Raumtemperatur ist es eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Sdp. $113,5^\circ\text{C}$, Schmp. $1,5^\circ\text{C}$). Beim Erhitzen disproportioniert Hydrazin gelegentlich explosionsartig in N_2 und NH_3 . Es ist eine schwächere Base als NH_3 . Hydrazin bildet **Hydraziniumsalze**: $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{X}^-$, mit sehr starken Säuren: $\text{N}_2\text{H}_6^{2+}(\text{X}^-)_2$ (X = einwertiger Säurerest). $\text{N}_2\text{H}_5^+\text{HSO}_4^-$ lässt sich aus Wasser umkristallisieren. Hydrazin ist ein starkes **Reduktionsmittel**; als Zusatz im Kesselspeisewasser vermindert es die Korrosion. Mit Sauerstoff verbrennt es nach der Gleichung:

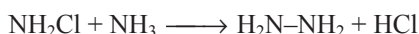


Verwendung: als Korrosionsinhibitor, zur Herstellung von Treibmitteln, Polymerisationsinitiatoren, Herbiziden, Pharmaka. N_2H_4 und org. Derivate als Treibstoffe für Spezialfälle in der Luftfahrt.

Beachte: Hydrazin wird als cancerogen eingestuft.

Die *Herstellung* von Hydrazin erfolgt durch Oxidation von NH_3 .

(1.) Bei der **Hydrazinsynthese nach Raschig** verwendet man hierzu Natriumhypochlorit, NaOCl . Dabei entsteht Chloramin, NH_2Cl , als Zwischenstufe:



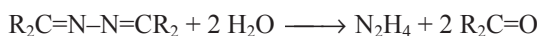
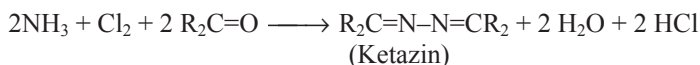
Die durch Schwermetallionen katalysierte Nebenreaktion:



wird durch Zusatz von Komplexbildnern wie Leim, Gelatine usw. unterdrückt.

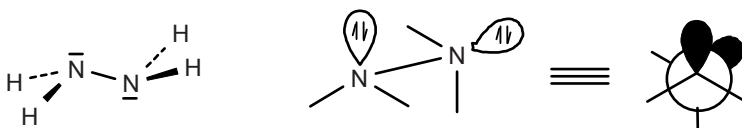
Aus der wässrigen Lösung kann Hydrazin als *Sulfat* oder durch Destillation abgetrennt werden. Durch Erwärmen mit konz. KOH entsteht daraus Hydrazinhydrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Entwässern mit festem NaOH liefert wasserfreies Hydrazin.

(2.) Ein Herstellungsverfahren verläuft über ein **Ketazin**:



Diese Reaktion verläuft unter Druck.

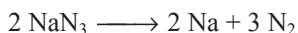
Molekülstruktur von N_2H_4 :



Vgl. hierzu die Struktur von H_2O_2 !

schiefe, gestaffelte Konformation
(engl. skew oder gauche)

HN_3 , Stickstoffwasserstoffsäure ist eine in wasserfreier Form farblose, leichtbewegliche, explosive Flüssigkeit. HN_3 ist eine schwache Säure ($\text{pK}_\text{S} = 4,75$). Ihre Salze heißen Azide. Das Azid-Ion N_3^- ist ein *Pseudohalogenid*, s. S. 177. Es verhält sich in vielen Reaktionen wie Cl^- . Wichtige Ausnahme: **Schwermetallazide sind hochexplosiv** und finden als Initialzündler Verwendung wie $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Die Azide stark elektropositiver Metalle sind beständiger. **Natriumazid**, das aus Distickstoffoxid, N_2O , und Natriumamid, NaNH_2 , entsteht, zersetzt sich beispielsweise erst ab 300°C :



Es entsteht reines Na und spektralanalytisch reiner Stickstoff.

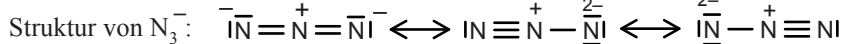
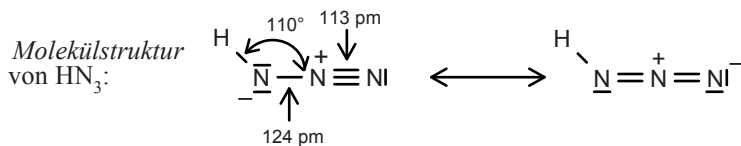
Herstellung von HN_3 :



HN_3 wird durch Destillation abgetrennt.



Durch Destillation mit verd. H_2SO_4 entsteht freie HN_3 . Durch Entwässern mit CaCl_2 erhält man 90 %ige HN_3 .



Beachte: Die größere Anzahl von mesomeren Grenzformeln (bessere Verteilung der Elektronen) macht die größere Stabilität von N_3^- gegenüber HN_3 verständlich.

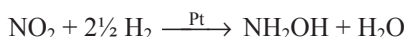
NH_2OH , Hydroxylamin kristallisiert in farblosen, durchsichtigen, leicht zersetzlichen Kristallen (Schmp. $33,1^\circ\text{C}$). Oberhalb 100°C zersetzt sich NH_2OH explosionsartig:



Hydroxylamin bildet Salze, z.B.

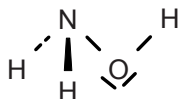


Die *Herstellung* erfolgt durch Reduktion, z.B. von HNO_3 , oder nach der Gleichung:



Hydroxylamin ist weniger basisch als Ammoniak. Es ist ein starkes Reduktionsmittel, kann aber auch gegenüber starken Reduktionsmitteln wie SnCl_2 als Oxidationsmittel fungieren.

Molekülstruktur:

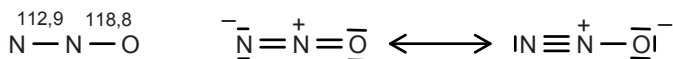


Hydroxylamin reagiert mit Carbonylgruppen: Mit Ketonen entstehen Ketoxime und mit Aldehyden Aldoxime: $\text{R}_2\text{C}=\bar{\text{N}}-\text{OH}$ bzw. $\text{RCH}=\bar{\text{N}}-\text{OH}$.

N_2O , Distickstoffmonoxid (Lachgas) ist ein farbloses Gas, das sich leicht verflüssigen lässt (Sdp. $-88,48^\circ\text{C}$). Es muss für Narkosezwecke zusammen mit Sauerstoff eingeatmet werden, da es die Atmung nicht unterhält. Es unterhält jedoch die Verbrennung, weil es durch die Temperatur der Flamme in N_2 und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ gespalten wird.

Herstellung: Durch Erhitzen von $\text{NH}_4\text{NO}_3 \xrightarrow{\Delta} \text{N}_2\text{O} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Elektronenstruktur:



Beachte: In den Grenzformeln ist N_2O mit CO_2 isoelektronisch!

N_2O ist stark schmerzstillend und wenig toxisch; es erzeugt eingeatmet einen rauschartigen Zustand mit Lachreiz.

N_2O ersetzt in der Lebensmittelindustrie Fluorkohlenwasserstoffe als Treibgas z.B. für gebrauchsfertige Schlagsahne.

NO, Stickstoffmonoxid ist ein farbloses, in Wasser schwer lösliches Gas. Es ist eine *endotherme Verbindung*. An der Luft wird es sofort braun, wobei sich NO₂ bildet:



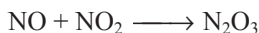
Oberhalb 650 °C liegt das Gleichgewicht auf der linken Seite.

Bei der Umsetzung mit F₂, Cl₂ und Br₂ entstehen die entsprechenden *Nitrosylhalogenide*:



Die Verbindungen NOX (X = F, Cl, Br) sind weitgehend kovalent gebaut. NO⁺-Ionen liegen vor in NO⁺ClO₄⁻, NO⁺HSO₄⁻. Dabei hat das neutrale NO-Molekül ein Elektron abgegeben und ist in das NO⁺-Kation (Nitrosyl-Ion) übergegangen. Das NO⁺-Ion kann auch als Komplexligand fungieren.

Die Reaktion von NO mit Stickstoffdioxid NO₂ liefert **Distickstofftrioxid, N₂O₃**:



N₂O₃ ist nur bei tiefen Temperaturen stabil (tiefblaue Flüssigkeit, blassblaue Kristalle). Oberhalb -10 °C bilden sich NO und NO₂ zurück.

Herstellung: Großtechnisch durch katalytische Ammoniakverbrennung (*Ostwald-Verfahren*) bei der Herstellung von Salpetersäure HNO₃:



s. Salpetersäure!

Weitere Herstellungsmöglichkeiten: Aus den Elementen bei Temperaturen um 3000 °C (Lichtbogen):



oder durch Einwirkung von Salpetersäure auf Kupfer und andere Metalle (Reduktion von HNO₃):



Elektronenstruktur von NO: Das NO-Molekül enthält ein ungepaartes Elektron und ist folglich ein **Radikal**. Im flüssigen und festen Zustand liegt es weitgehend dimer vor: N₂O₂. Die Anordnung der Elektronen im NO lässt sich sehr schön mit einem MO-Energiediagramm demonstrieren; vgl. hierzu Abb. 29, S. 107. Ein Elektron befindet sich in einem antibindenden π*-Orbital. Die Elektronenkonfiguration ist (σ_s^b)²(σ_s^{*})²(π_{x,y}^b)⁴(σ_z^b)²(π_{x,y}^{*}). Gibt NO sein ungepaartes Elektron

ab, entsteht NO^+ . Das Nitrosyl-Ion ist isoster mit CO , CN^- , N_2 . Die Bindungsordnung ist höher als im NO !

NO ist ein physiologisches Stoffwechselprodukt und als *Botenstoff* u.a. für Gefäßerweiterungen verantwortlich.

NO_2 , Stickstoffdioxid: rotbraunes, erstickend riechendes Gas. Beim Abkühlen auf -20°C entstehen farblose Kristalle aus $(\text{NO}_2)_2$:



Bei Temperaturen zwischen -20°C und 140°C liegt immer ein Gemisch aus dem monomeren und dem dimeren Oxid vor. Oberhalb 650°C ist NO_2 vollständig in NO und $\frac{1}{2} \text{O}_2$ zerfallen.

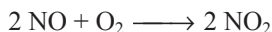
NO_2 ist ein Radikal; es enthält ein ungepaartes Elektron (paramagnetisch). Durch Elektronenabgabe entsteht NO_2^+ , das Nitryl-Kation oder Nitronium-Ion. Dieses Ion ist isoster mit CO_2 . Durch Aufnahme eines Elektrons entsteht NO_2^- , das Nitrit-Ion (Anion der Salpetrigen Säure).

NO_2 ist ein starkes Oxidationsmittel. Mit Wasser reagiert es unter Bildung von Salpetersäure HNO_3 und Salpetriger Säure HNO_2 (*Disproportionierung*):



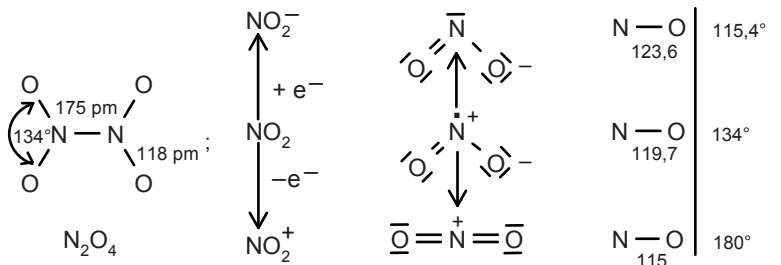
Mit Alkalilaugen entstehen die entsprechenden Nitrite und Nitrate.

Herstellung von NO_2 : NO_2 entsteht als Zwischenprodukt bei der Salpetersäureherstellung nach dem *Ostwald-Verfahren* aus NO und O_2



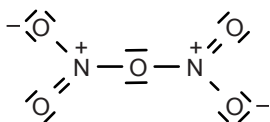
Im Labormaßstab erhält man es durch Erhitzen von Nitraten von Schwermetallen wie $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.

Molekülstruktur:



N_2O_5 , Distickstoffpentoxid ist das Anhydrid der Salpetersäure HNO_3 . Es entsteht aus ihr durch Wasserabspaltung, z.B. mit P_4O_{10} (bei Anwesenheit von O_3). Es

bildet farblose Kristalle und neigt zu Explosionen. Im festen und flüssigen Zustand liegt es als $\text{NO}_2^+\text{NO}_3^-$, Nitryl-nitrat, vor. Im Gaszustand und in CCl_4 -Lösungen hat es folgende (kovalente) Struktur:



HNO_2 , Salpetrige Säure ist in freiem Zustand nur in verdünnten, kalten wässrigen Lösungen bekannt ($\text{pK}_s = 3,29$). Ihre Salze, die **Nitrite**, sind dagegen stabil. Beim Versuch, die wässrige Lösung zu konzentrieren, und beim Erwärmen disproportioniert HNO_2 in HNO_3 und NO . Diese Reaktion verläuft über mehrere Stufen: In einem ersten Schritt zerfällt HNO_2 in Wasser und ihr Anhydrid N_2O_3 . Dieses zersetzt sich sofort weiter zu NO und NO_2 . NO_2 reagiert mit Wasser unter Disproportionierung usw. Zusammengefasst lässt sich die Reaktion wie folgt beschreiben:

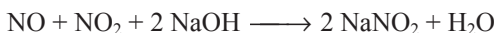


Je nach der Wahl des Reaktionspartners reagieren HNO_2 bzw. ihre Salze als Reduktions- oder Oxidationsmittel. *Beispiele:* **Reduktionswirkung** hat HNO_2 gegenüber starken Oxidationsmitteln wie KMnO_4 . **Oxidationswirkung:**

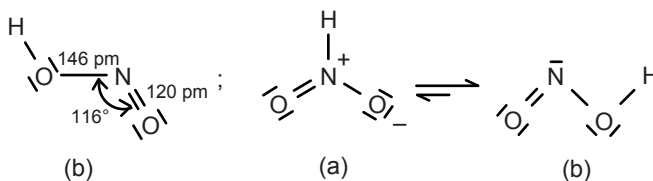


NH_3 wird hierbei zu Stickstoff oxidiert und HNO_2 zu Stickstoff reduziert. Erhitzen von NH_4NO_2 liefert die gleichen Reaktionsprodukte (*Komproportionierung*). NaNO_2 wird in der organischen Chemie zur Herstellung von HNO_2 verwendet (s. *Sandmeyer-Reaktion*, Bd. II).

Herstellung von Nitriten: Aus Nitraten durch Erhitzen bei Anwesenheit eines schwachen Reduktionsmittels oder durch Einleiten eines Gemisches aus gleichen Teilen NO und NO_2 in Alkalilösungen:



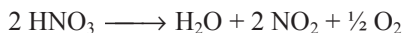
Molekülstruktur: Von der freien HNO_2 sind zwei tautomere Formen denkbar, von denen organische Derivate existieren ($\text{R}-\text{NO}_2$ = Nitroverbindungen, $\text{R}-\text{ONO}$ = Ester der Salpetrigen Säure).



Beachte: Im Gaszustand ist nur das Isomere (b) nachgewiesen worden. Das Molekül ist planar.

HNO₃, Salpetersäure kommt in Form ihrer Salze, der Nitrate, in großer Menge vor; NaNO₃ (Chilesalpeter). Nitrate entstehen bei allen Verwesungsprozessen organischer Körper bei Anwesenheit von Basen wie Ca(OH)₂.

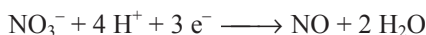
Wasserfreie HNO₃ ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit, stark ätzend und an der Luft rauchend (Sdp. 84 °C, Schmp. -42 °C). Sie zersetzt sich im Licht und wird daher in braunen Flaschen aufbewahrt.



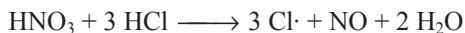
Gebräuchlich sind wässrige Lösungen und Verdünnungen von ca. 65, 38, 19 und 13 %.

HNO₃ ist ein kräftiges Oxidationsmittel und eine starke Säure (pK_s = -1,32).

Oxidationswirkung:



Besonders starke Oxidationskraft besitzt konz. HNO₃. Sie oxidiert alle Stoffe mit einem Redoxpotenzial negativer als +0,96 V. Außer Gold und Platin löst sie fast alle Metalle. Als „**Scheidewasser**“ dient eine 50 %ige Lösung zur Trennung von Silber, Kupfer und Gold. Fast alle Nichtmetalle wie Schwefel, Phosphor, Arsen usw. werden zu den entsprechenden Säuren oxidiert. Aus Zucker entsteht CO₂ und H₂O. Erhöhen lässt sich die oxidierende Wirkung bei Verwendung eines Gemisches aus **einem** Teil HNO₃ und **drei** Teilen konz. HCl. Es heißt „**Königswasser**“, weil es sogar Gold (= König der Metalle) löst:



In Königswasser entsteht Chlor „in statu nascendi“.

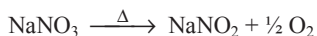
Einige unedle Metalle wie Aluminium und Eisen werden von konz. HNO₃ nicht gelöst, weil sie sich mit einer Oxid-Schutzschicht überziehen (*Passivierung*).

HNO₃ als Säure: Verdünnte HNO₃ ist eine sehr starke Säure:

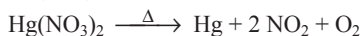


Ihre Salze heißen **Nitrate**. Alle Nitrate sind in Wasser leicht löslich. Sie entstehen bei der Umsetzung von HNO₃ mit den entsprechenden Carbonaten oder Hydroxiden.

Beachte: Alle Nitrate werden beim Glühen zersetzt. Alkalinitrate und AgNO₃ zersetzen sich dabei in Nitrite und O₂:



Die übrigen Nitratre gehen in die Oxide oder freien Metalle über, z.B.

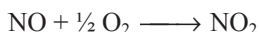


Herstellung von Salpetersäure: Großtechnisch durch die katalytische Ammoniakverbrennung (*Ostwald-Verfahren*):

1. Reaktionsschritt:



2. Schritt: Beim Abkühlen bildet sich NO_2 :

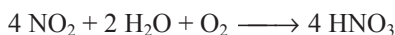


3. Schritt: NO_2 reagiert mit Wasser unter Bildung von HNO_3 und HNO_2 . Letztere disproportioniert in HNO_3 und NO :



NO wird mit überschüssigem O_2 wieder in NO_2 übergeführt, und der Vorgang beginnt erneut.

Zusammenfassung:



Eine hohe Ausbeute an NO wird dadurch erzielt, dass man das NH_3 /Luft-Gemisch mit hoher Geschwindigkeit durch ein Netz aus einer Platin/Rhodium-Legierung als Katalysator strömen lässt. Die Reaktionstemperatur beträgt ca. 700 °C.

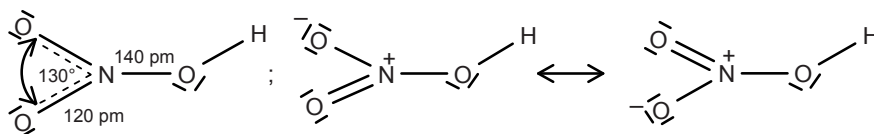
HNO_3 entsteht auch beim Erhitzen von NaNO_3 mit H_2SO_4 :



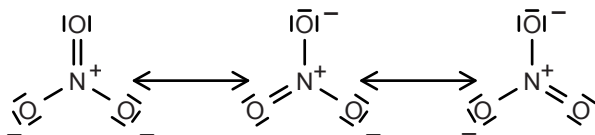
Verwendung: Als „Scheidewasser“ zur Trennung von Silber, Kupfer und Gold, als „Königswasser“ zum lösen von Gold, zur Herstellung von Nitraten, Kunststoffen, zur Farbstoff-Fabrikation, zum Ätzen von Metallen, zur Herstellung von Schießpulver und Sprengstoffen wie Nitroglycerin, s. hierzu Bd. II. Über die Nitriersäure s. Bd. II.

HNO_3 wird vor allem als *Nitriersäure* in der chemischen Industrie, die Salze vorwiegend als Düngemittel, NaNO_3 (Chilesalpeter) und NH_4NO_3 , verwendet.

Molekülstruktur von HNO_3 :



Mesomere Grenzformeln von NO_3^-



HNO_3 und das NO_3^- -Ion sind planar gebaut (sp^2 -Hybridorbitale am N-Atom).

Nitrylverbindungen enthalten das Nitryl-Kation (Nitronium-Ion) NO_2^+ . NO_2X -Verbindungen entstehen aus HNO_3 mit noch stärkeren Säuren:



Beispiele: $\text{NO}_2^+\text{ClO}_4^-$, $\text{NO}_2^+\text{SO}_3\text{F}^-$.

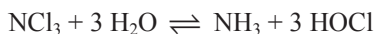
Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Ihre Herstellung erfolgt nach der Gleichung:



NF_3 , Stickstofftrifluorid ist ein farbloses, stabiles Gas. Mit Wasser erfolgt keine Reaktion. Fluor ist der elektronegravitere Bindungspartner. NF_3 besitzt praktisch keine Lewis-Base-Eigenschaften, verglichen mit NH_3 . $\angle \text{FNF} = 98^\circ$.

NCl_3 , Trichloramin ist ein explosives, gelbes Öl. Stickstoff ist der elektronegravitere Bindungspartner. Reaktion mit Wasser:



$\text{NBr}_3 \cdot \text{NH}_3$, $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ sind wie NCl_3 explosiv.

Phosphor (P)

Geschichte: Phosphor wurde 1669 von *Henning Brand* entdeckt. Er erhitzte eingedampften Urin sehr stark unter Luftabschluss.

Den Namen bekam er nach der Eigenschaft im Dunklen zu leuchten (von griech. φωσ-φορος phosphoros „lichttragend“, vom Leuchten des weißen Phosphors bei der Reaktion mit Sauerstoff).

Vorkommen: Nur in Form von Derivaten der Phosphorsäure, z.B. als $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ in den Knochen, als $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (Apatit), als $3 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{Ca}(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})_2$ (Phosphorit), im Zahnschmelz, als Ester im Organismus.

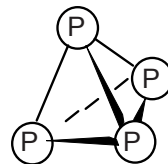
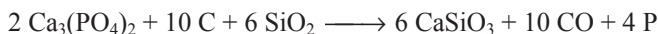


Abb. 32. Struktur von weißem Phosphor

Herstellung: Man erhitzt tertiäre Phosphate zusammen mit Koks und Sand (SiO_2) im elektrischen Ofen auf 1300–1450 °C:



Bei der Kondensation des Phosphordampfes entsteht weißer Phosphor P_4 .

Eigenschaften: Das Element Phosphor kommt in mehreren **monotropen** (einseitig umwandelbaren) Modifikationen vor:

(1.) **Weißer (gelber, farbloser) Phosphor** (Abb. 32) ist fest, wachsglänzend, wachweich, wasserunlöslich, **in Schwefelkohlenstoff (CS_2) löslich**, Schmp. 44 °C. **Er entzündet sich bei etwa 45 °C an der Luft von selbst** und verbrennt zu P_4O_{10} , Phosphorpentoxid. **Weißer Phosphor muss daher unter Wasser aufbewahrt werden.** Verwendet wird er in den berühmten Phosphorbrandbomben. Er ist sehr giftig. An feuchter Luft zerfließt er langsam unter Bildung von H_3PO_3 , H_3PO_4 und $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$ (Unterdiphosphorsäure).

Phosphor reagiert mit den meisten Elementen, in lebhafter Reaktion z.B. mit Chlor, Brom und Iod zu den entsprechenden Phosphorhalogeniden.

Im Dampfzustand besteht der weiße Phosphor aus P_4 -Tetraedern und oberhalb 800 °C aus P_2 -Teilchen.

Die \angle PPP sind 60° (gleichseitige Dreiecke). Diese Winkel verursachen eine beträchtliche Ringspannung (Spannungsenergie etwa $92 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).

Das Zustandekommen der Spannung wird dadurch erklärt, dass an der Bildung der P–P-Bindungen im Wesentlichen nur p-Orbitale beteiligt sind. Die drei p-Orbitale am Phosphoratom bilden aber Winkel von 90° miteinander.

(2.) **Roter Phosphor** entsteht aus weißem Phosphor durch Erhitzen unter Ausschluss von Sauerstoff auf ca. 300 °C. Das rote Pulver ist **unlöslich in organischen Lösemitteln, ungiftig und schwer entzündlich**. Auch in dieser Modifikation ist jedes P-Atom mit drei anderen P-Atomen verknüpft, es bildet sich jedoch eine mehr oder weniger geordnete Raumnetzstruktur. Der Ordnungsgrad hängt von der thermischen Behandlung ab.

Roter Phosphor findet z.B. bei der Zündholzfabrikation Verwendung. Zusammen mit Glaspulver befindet er sich auf den Reibflächen der Zündholzschachtel. In den

Streichholzköpfen befindet sich KClO_3 , Sb_2S_3 oder Schwefel (als brennbare Substanz).

(3.) „**Violetter Phosphor**“, „**Hittdorfscher Phosphor**“ entsteht beim längeren Erhitzen von rotem Phosphor auf Temperaturen oberhalb 550°C . Das kompliziert gebaute, geordnete Schichtengitter hat einen Schmp. von ca. 620°C . Die Substanz ist unlöslich in CS_2 .

(4.) **Schwarzer Phosphor** ist die bis 550°C **thermodynamisch beständigste Phosphormodifikation**. Alle anderen sind in diesem Temperaturbereich metastabil, d.h. nur beständig, weil die Umwandlungsgeschwindigkeit zu klein ist.

Schwarzer Phosphor entsteht aus dem weißen Phosphor bei hoher Temperatur und sehr hohem Druck, z.B. 200°C und 12 000 bar. Ohne Druck erhält man ihn durch Erhitzen von weißem Phosphor auf 380°C mit Quecksilber als Katalysator und Impfkristallen aus schwarzem Phosphor. Diese Phosphormodifikation ist **ungiftig, unlöslich, metallisch und leitet den elektrischen Strom**. Das Atomgitter besteht aus Doppelschichten, die parallel übereinander angeordnet sind, wie aus Abb. 33 zu sehen ist.

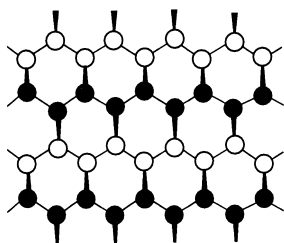


Abb. 33. Ausschnitt aus dem Gitter des schwarzen Phosphors in der Draufsicht.

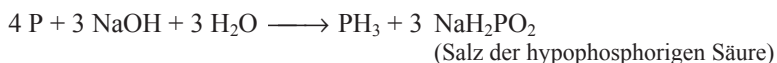
- Diese Phosphoratomkerne liegen über der Papierebene.
- Diese Phosphoratomkerne liegen unter der Papierebene.
- \angle P–P–P $\approx 100^\circ$

Phosphor-Verbindungen

PH_3 , Monophosphan ist ein farbloses, knoblauchartig riechendes, giftiges, brennbares Gas (Sdp. $-87,7^\circ\text{C}$). Der HPH-Winkel beträgt $93,5^\circ$. Das freie Elektronenpaar befindet sich daher vornehmlich in einem s-Orbital. PH_3 ist eine schwache Lewis-Base. Mit HI bildet sich PH_4^+I^- , Phosphoniumiodid.

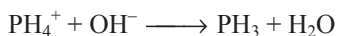
Herstellung:

(1.) Durch Kochen von weißem Phosphor mit Alkalilauge:



(2.) Durch Hydrolyse von Phosphiden wie Ca_3P_2 .

(3.) In reiner Form durch Zersetzung von Phosphoniumverbindungen:



PH_3 ist stärker reduzierend und schwächer basisch als NH_3 . Es reduziert z.B. AgNO_3 zum Metall. Mit O_2 bildet sich H_3PO_4 .

P_2H_4 , Diphosphan entsteht bei der Hydrolyse von Phosphiden als Nebenprodukt; Sdp. $+51,7^\circ\text{C}$. Es ist selbstentzündlich und zerfällt in PH_3 und $(\text{PH})_x$ (gelbe Polymere).

Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen

P_4O_6 entsteht beim Verbrennen von Phosphor bei beschränkter Sauerstoffzufuhr bzw. bei stöchiometrischem Umsatz. Es leitet sich vom P_4 -Tetraeder des weißen Phosphors dadurch ab, dass in jede P–P-Bindung unter Aufweitung des PPP-Winkels ein Sauerstoffatom eingeschoben wird.

P_4O_{10} , Phosphorpentoxid bildet sich beim Verbrennen von Phosphor im Sauerstoffüberschuss. Seine Molekülstruktur unterscheidet sich von derjenigen des P_4O_6 lediglich dadurch, dass jedes Phosphoratom noch ein Sauerstoffatom erhält (Abb. 34). P_4O_{10} ist das Anhydrid der Orthophosphorsäure, H_3PO_4 . Es ist sehr hygroskopisch und geht mit Wasser über Zwischenstufen in H_3PO_4 über. Es findet als starkes Trockenmittel vielseitige Verwendung.

Phosphorsäuren

Phosphor bildet eine Vielzahl von Sauerstoffsäuren: **Orthosäuren** H_3PO_n ($n = 2, 3, 4, 5$), **Metasäuren** $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3$ bis 8), **Polysäuren** $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ und **Thiophosphorsäuren**.

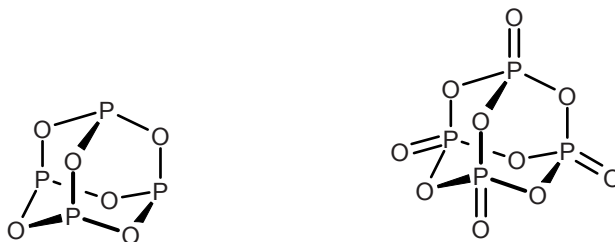
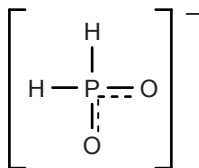
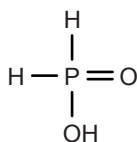


Abb. 34. Struktur von P_4O_6 und P_4O_{10}

H_3PO_2 , Phosphinsäure (früher: Hypophosphorige Säure) ist eine **einwertige** Säure. Zwei H-Atome sind direkt an Phosphor gebunden. Phosphor hat in dieser Verbindung die Oxidationszahl +1. Sie ist ein starkes Reduktionsmittel und reduziert z.B. $CuSO_4$ zu CuH , Kupferhydrid! Beim Erwärmen auf ca. $130\text{ }^\circ\text{C}$ disproportioniert sie in PH_3 und H_3PO_3 . Ihre Salze, die Phosphinate wie NaH_2PO_2 , sind gut wasserlöslich.

Molekülstruktur:



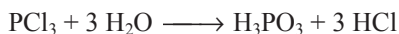
Beachte: Phosphor hat in H_3PO_2 eine tetraedrische Umgebung.

Herstellung:



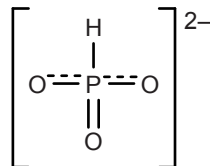
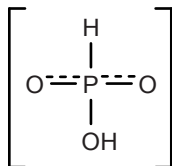
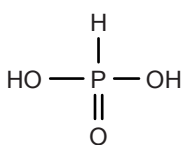
H_3PO_3 , Phosphonsäure (früher Phosphorige Säure): Farblose, in Wasser sehr leicht lösliche Kristalle (Schmp. $70\text{ }^\circ\text{C}$).

Herstellung:



Sie ist ein relativ starkes Reduktionsmittel. Beim Erwärmen disproportioniert sie in PH_3 und H_3PO_4 . H_3PO_3 ist eine **zweiwertige** Säure, weil ein H-Atom direkt an Phosphor gebunden ist. Dementsprechend kennt man Hydrogenphosphonate wie NaH_2PO_3 und Phosphonate wie Na_2HPO_3 .

Struktur von H_3PO_3 und ihren Anionen:



Beachte: Phosphor hat in H_3PO_3 eine tetraedrische Umgebung.

H_3PO_4 , Orthophosphorsäure, kurz **Phosphorsäure** ist eine **dreiwertige** mittelstarke Säure. Sie bildet Dihydrogenphosphate (primäre Phosphate), Hydrogenphosphate (sekundäre Phosphate) und Phosphate (tertiäre Phosphate), Über ihre Verwendung im *Phosphatpuffer* s. Bd. I.

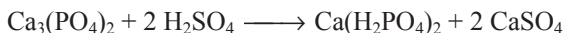
Herstellung:



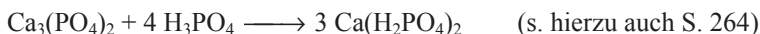
Eigenschaften: Reine H_3PO_4 bildet eine farblose, an der Luft zerfließende Kristallmasse, Schmp. $42\ ^\circ C$. Beim Erhitzen bilden sich Polyphosphorsäuren, s. S. 124.

Verwendung: Phosphorsäure wird zur Rostumwandlung (Phosphatbildung) benutzt. Phosphorsaure Salze finden als Düngemittel Verwendung.

„**Superphosphat**“ ist ein Gemisch aus unlösl. $CaSO_4$ und lösl. $Ca(H_2PO_4)_2$.

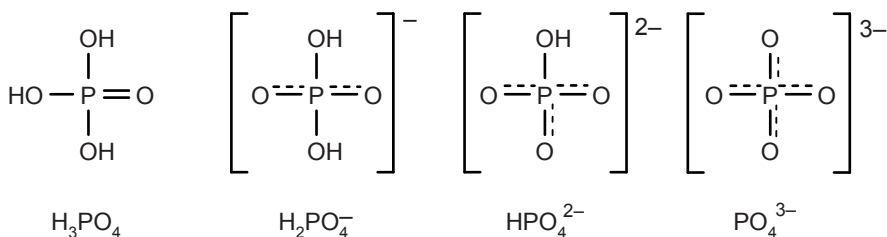


„**Doppelsuperphosphat**“ entsteht nach der Gleichung:

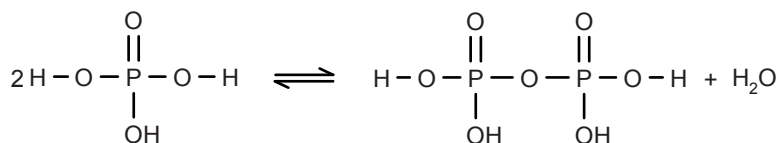


Im PO_4^{3-} sitzt das P-Atom in einem symmetrischen Tetraeder. Alle Bindungen sind gleichartig. Die π -Bindungen sind p_π - d_π -Bindungen.

Molekülstruktur von H_3PO_4 und ihren Anionen:

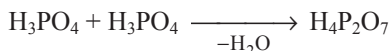


$H_4P_2O_7$, Diphosphorsäure (Pyrophosphorsäure) erhält man durch Eindampfen von H_3PO_4 -Lösungen oder durch genau dosierte Hydrolyse von P_4O_{10} . Die farblose, glasige Masse (Schmp. $61\ ^\circ C$) geht mit Wasser in H_3PO_4 über. Sie ist eine vierwertige Säure und bildet Dihydrogendiphosphate, z.B. $K_2H_2P_2O_7$, und Diphosphate (Pyrophosphate), z.B. $K_4P_2O_7$.

Molekülstruktur

Strukturhinweis: Zwei Tetraeder sind über eine Ecke miteinander verknüpft.

$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ entsteht durch Kondensation aus zwei Molekülen H_3PO_4 :



Durch Erhitzen von H_3PO_4 bzw. von primären Phosphaten bilden sich durch intermolekulare Wasserabspaltung höhere **Polysäuren** ($\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$).

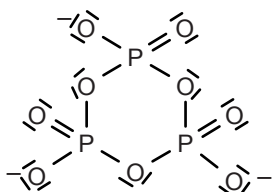
$\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$, Natriumtripolyphosphat entsteht nach der Gleichung:



Es findet vielfache Verwendung, so bei der Wasserenthärtung, Lebensmittelkonservierung, in Waschmitteln.

Das Polyphosphat $\text{Na}_n\text{H}_2\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n = 30 - 90$) bildet mit Ca^{2+} -Ionen lösliche Komplexe.

Metaphosphorsäuren heißen cyclische Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{HPO}_3)_n$ ($n = 3 - 8$). Sie sind relativ starke Säuren. Die Trimetaphosphorsäure bildet einen ebenen Ring; die höhergliedrigen Ringe sind gewellt.



Trimetaphosphat - Ion

$\text{Na}_3\text{P}_3\text{O}_9$ entsteht beim Erhitzen von NaH_2PO_4 auf 500°C .

Die **Phosphorsulfide**: **P_4S_3** , **P_4S_5** , **P_4S_7** und **P_4S_{10}** entstehen beim Zusammenschmelzen von rotem Phosphor und Schwefel. Sie dienen in der organischen Chemie als Schwefelüberträger. Ihre Strukturen kann man formal vom P_4 -Tetraeder ableiten, vgl. Abb. 35.

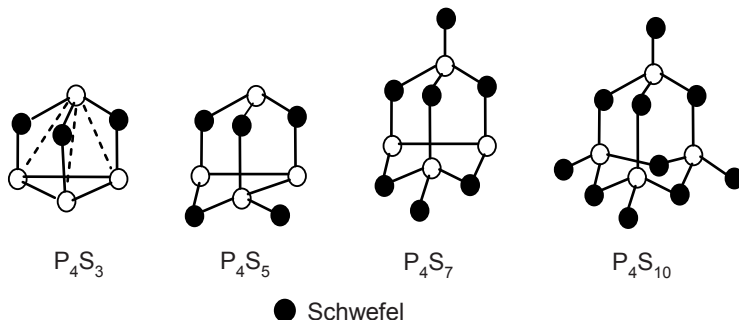


Abb. 35. Phosphorsulfide

Phosphor-Halogen-Verbindungen

Man kennt Verbindungen vom Typ PX_3 , PX_5 , P_2X_4 und POX_3 , PSX_3 (X = Halogen).

PF_3 entsteht durch Fluorierung von PCl_3 . Das farblose Gas ist ein starkes Blutgift, da es sich anstelle von O_2 an Hämoglobin anlagert. In Carbonylen kann es das CO vertreten.

PF_5 entsteht durch Fluorierung von PF_3 , PCl_5 u.a. Es ist ein farbloses, hydrolyseempfindliches Gas und eine starke Lewis-Säure. *Bau*: trigonal-bipyramidal. Es zeigt bei RT als „nicht starres“ Molekül intramolekularen Ligandenaustausch, oder besser Ligandenumordnung (= *Pseudorotation*) Berry 1960.

Pseudorotation (Berry-Mechanismus)

In der trigonalen Bipyramide gibt es **zwei** Sätze von äquivalenten Positionen. **Satz 1** besteht aus den beiden axialen (apicalen) (a) Positionen, **Satz 2** aus den drei äquatorialen (e) Positionen (Abb. 36).

Die Ligandenumordnung erfolgt mit relativ schwachen und einfachen Winkeldeformationsbewegungen. Zwischen den trigonalen Bipyramiden (a) bzw. (c) und der quadratischen Pyramide (b) besteht nur ein geringer Energieunterschied. Die Rotationsfrequenz ist für PF_5 : $10^5 \cdot s^{-1}$, die Rotationsbarriere beträgt $20 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

Andere Beispiele für nicht-starre Moleküle: NH_3 , H_2O , SF_4 , IF_5 , XeF_6 , IF_7 , $Fe(CO)_5$.

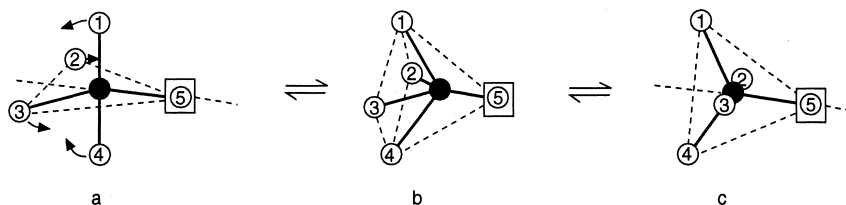
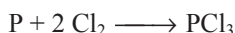
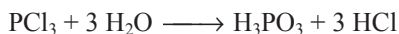


Abb. 36 a-c. Intramolekularer Umordnungsprozess = Pseudorotation (a) trigonale Bipyramide (ursprüngliche Anordnung), (b) quadratische Pyramide (Übergangsstufe), (c) trigonale Bipyramide. *Beachte:* Die Position 5 wurde festgehalten

PCl_3 bildet sich aus den Elementen:



Es ist eine farblose, stechend riechende Flüssigkeit (Sdp. $75,9^\circ\text{C}$). Mit Wasser bildet sich phosphorige Säure:



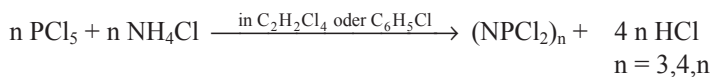
Mit Sauerstoff bzw. Schwefel entsteht POCl_3 , Phosphoroxidchlorid (Phosphorylchlorid), bzw. PSCl_3 , Thiophosphorylchlorid.

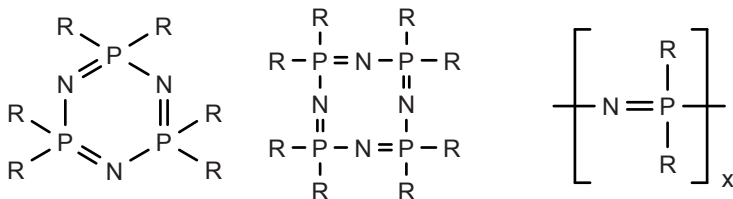
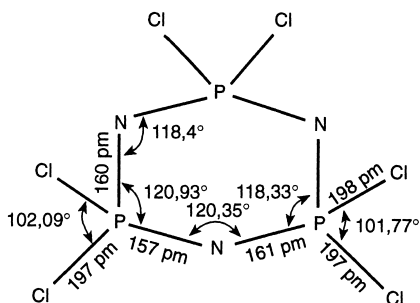
PCl_5 bildet sich direkt aus den Elementen über PCl_3 als Zwischenstufe. Im festen Zustand ist es ionisch gebaut: $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$. Im Dampfzustand und meist auch in Lösung liegen bipyramidal gebaute PCl_5 -Moleküle vor. PCl_5 sublimiert ab 160°C . Hydrolyse liefert über POCl_3 als Endprodukt H_3PO_4 . PCl_5 wird als Chlorierungsmittel verwendet.

POCl_3 , Phosphoroxidchlorid ist eine farblose Flüssigkeit (Sdp. 108°C). Es entsteht bei der unvollständigen Hydrolyse von PCl_5 , z.B. mit Oxalsäure $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$.

Phosphor-Stickstoff-Verbindungen

Es gibt eine Vielzahl von Substanzen, die Bindungen zwischen Phosphor- und Stickstoffatomen enthalten. Am längsten bekannt sind die **Phosphazene**. Sie sind cyclische oder kettenförmige Verbindungen mit der $\text{R}_3\text{P}=\text{N}-$ -Gruppierung (Abb. 37). Präparativen Zugang zu den Phosphazenen findet man z.B. über die Reaktion von PCl_5 mit NH_4Cl :



Abb. 37. Formale Darstellung von $(\text{NPR}_2)_n$ -VerbindungenAbb. 38. Bindungsabstände und -winkel in $[\text{NPCl}_2]_3$. Berechnet: $\text{P-N} = 180 \text{ pm}$; $\text{P=N} = 161 \text{ pm}$

In diesen Verbindungen lassen sich die Chloratome relativ leicht durch eine Vielzahl anderer Atome und Gruppierungen ersetzen, wie z.B. F, Br, SCN, CH_3 , C_6H_5 , OR.

Vielfach sind die Substanzen sehr stabil. $(\text{NPCl}_2)_3$ (Abb. 38) z.B. bildet farblose Kristalle (Schmp. 113°C). Die Substanz lässt sich sublimieren und destillieren (Sdp. $256,5^\circ\text{C}$).

Beachte: In den Phosphazenen ist die P=N -Doppelbindung meist nur formal vorhanden. Da das π -Elektronensystem mehr oder weniger stark delokalisiert ist, kann man oft nicht mehr zwischen einer P-N -Einfach- und einer P=N -Doppelbindung in den Molekülen unterscheiden.

Arsen (As)

Geschichte: Die natürlichen Arsenschwefelverbindungen Realgar (As_4S_4) und Auripigment (As_2S_3) werden schon von *Aristoteles* und seinem Schüler *Theophrast* erwähnt. Im 1. Jd. n. Chr. berichtet *Dioskorides* über das „Rösten“ von „Arsenik“.

Der Name Arsen geht auf das griechische arsenikón (αρσενικόν) zurück, die Bezeichnung des Arsenminerals Auripigment.

Die Herstellung von metallischem Arsen findet man zuerst bei *Albertus Magnus* (13. Jd.) beschrieben.

Die Anwendung von Arsenverbindungen in der Heilkunde geht auf *Paracelsus* zurück.

Vorkommen: Selten gediegen in Form von grauschwarzen Kristallen als Scherbenkobalt. Mit Schwefel verbunden als As_4S_4 (Realgar), As_2S_3 (Auripigment), NiAs (Rotnickelkies), FeAsS (Arsenkies).

Herstellung:

(1.) Durch Erhitzen von Arsenkies:



Arsen sublimiert ab.

(2.) Durch Reduktion von As_2O_3 mit Kohlenstoff:



Eigenschaften: Es gibt mehrere monotrope Modifikationen: „**graues**“ oder metallisches Arsen ist die normal auftretende und stabilste Modifikation; es ist stahlgrau, glänzend und spröde und leitet den elektrischen Strom; es kristallisiert in einem Schichtengitter. Die gewellten Schichten bestehen aus verknüpften Sechsecken.

Beim Abschrecken von As-Dampf mit flüssiger Luft entsteht nichtmetallisches **gelbes Arsen**, As_4 . Es ähnelt in seiner Struktur dem weißen Phosphor, ist jedoch instabiler als dieser.

„**Schwarzes**“ **Arsen** entspricht dem schwarzen Phosphor.

An der Luft verbrennt Arsen zu As_2O_3 . In Chloratmosphäre entzündet es sich unter Bildung von AsCl_3 . Mit Metallen bildet es Arsenide.

Verwendung: Arsen wird Bleilegierungen zugesetzt, um ihre Festigkeit zu verbessern und das Blei gießbar zu machen. Vor allem die fein strukturierten Platten von Akkumulatoren könnten ohne Arsen nicht gegossen werden.

Historisch war Arsen eine wichtige Zutat von Kupferlegierungen, die dadurch besser verarbeitbar wurden.

Metallisches Arsen wurde früher gelegentlich zur Erzeugung mattgrauer Oberflächen auf Metallteilen verwendet, um eine Alterung vorzutäuschen.

Arsen wird in Form seiner Verbindungen in einigen Ländern als Schädlingsbekämpfungsmittel im Weinbau, als Fungizid (Antipilzmittel) in der Landwirtschaft, als Holzschutzmittel, als Rattengift und als Entfärbungsmittel in der Glasherstellung verwendet. Der Einsatz ist sehr umstritten, da die eingesetzten Arsenverbindungen (hauptsächlich Arsen(III)-oxid) hoch toxisch sind.

Die Verwendung arsenhaltiger Mineralien als Heilmittel ist bereits durch die Autoren der Antike, *Hippocrates* und *Plinius*, bezeugt.

Arsen-Verbindungen

AsH₃ ist ein farbloses, nach Knoblauch riechendes, sehr giftiges Gas. Es verbrennt mit fahler Flamme zu As₂O₃ und H₂O. In der Hitze zerfällt es in die Elemente. Leitet man das entstehende Gasmisch auf kalte Flächen, scheidet sich ein schwarzer Belag von metallischem Arsen ab (Arsenspiegel, *Marshsche Probe*).

Herstellung: Durch Einwirkung von naszierendem Wasserstoff (z.B. aus Zink und Salzsäure) auf lösliche Arsenverbindungen.

Arsen-Sauerstoff-Verbindungen

Alle Oxide und Säuren sind feste weiße Stoffe.

(As₂O₃)_x, Arsentrioxid, Arsenik ist ein sehr giftiges, in Wasser sehr wenig lösliches weißes Pulver oder eine glasige Masse. Die kubische Modifikation ist aus As₄O₆-Molekülen aufgebaut. Die monokline Modifikation ist hochmolekular und besteht aus gewellten Schichten.

Herstellung: Durch Verbrennung von Arsen mit Sauerstoff.

Verwendung: Zur Schädlingsbekämpfung, zum Konservieren von Tierpräparaten und Häuten, zur Glasfabrikation usw.

As₂O₅ bzw. **As₄O₁₀** entsteht durch Erhitzen (Entwässern) von H₃AsO₄, Arsensäure, als weiße glasige Masse.

H₃AsO₃, Arsenige Säure ist im freien Zustand unbekannt. Ihre wässrige Lösung entsteht beim Lösen von As₂O₃ in Wasser. Sie ist eine schwache Säure (pK_S = 9,23) und wirkt je nach Reaktionspartner reduzierend oder oxidierend. Ihre Salze heißen *Arsenite*. Die Alkali- und Erdalkalisalze leiten sich von der Metaform ab: KAsO₂. Schwermetallsalze kennt man von der Orthoform: Ag₃AsO₃.

H₃AsO₄, Arsensäure entsteht beim Erhitzen von Arsen oder As₂O₃ in konz. HNO₃ in Form von zerfließenden, weißen Kristallen. Gegenüber geeigneten Reaktionspartnern kann sie als Oxidationsmittel wirken. Verwendung fanden sie und ihre Salze, die Arsenate, als Schädlingsbekämpfungsmittel.

Arsensäure ist eine dreiwertige mittelstarke Säure. Dementsprechend gibt es drei Typen von Salzen: z.B. KH₂AsO₄, K₂HAsO₄, K₃AsO₄.

Arsen-Halogen-Verbindungen

AsF₃, farblose Flüssigkeit, z.B. aus As₂O₃ mit HF.

AsCl₃, farblose Flüssigkeit, aus den Elementen oder As₂O₃ mit HCl.

AsI_3 , rote Kristalle.

AsF_5 , u.a. aus den Elementen als farbloses Gas.

Alle Arsenhalogenverbindungen sind Lewis-Säuren.

Arsen-Schwefel-Verbindungen

As_2S_3 bzw. As_4S_6 kommt in der Natur als Auripigment vor. Es bildet sich beim Einleiten von H_2S in saure Lösungen von As(III)-Substanzen. Es ist löslich in Na_2S zu Na_3AsS_3 , Natrium-thioarsenit.

As_2S_4 , *Realgar* bildet sich beim Verschmelzen der Elemente im richtigen stöchiometrischen Verhältnis. Seine Struktur ähnelt der des S_4N_4 , s. S. 153.

As_2S_5 bzw. As_4S_{10} erhält man als gelben Niederschlag durch Einleiten von H_2S in saure Lösungen von As(V)-Verbindungen. In Na_2S z.B. ist es löslich zu Na_3AsS_4 , Natrium-thioarsenat.

Antimon (Sb)

Geschichte: Den Grauspießglanz (Sb_2S_3) kannte man schon im Altertum; man benutzte ihn zum Schwarzfärben der Augenbrauen und Wimpern.

Bei den Römern hieß er *stibium*. Später kam der Name *antimonium*.

Im 15. Jd. Beschreibt der Benediktinermönch *Basilius Valentinus* die Herstellung des metallischen Antimons, die schon damals übliche Verwendung seiner Legierungen, z.B. der Bleilegierungen zum Gießen von Lettern für den Buchdruck. Antimonpräparate als Heilmittel waren sehr beliebt.

So war es auch üblich Wein in Bechern aus Antimon einige Zeit stehen zu lassen und dann als Brechmittel zu verabreichen.

Vorkommen: vor allem als Sb_2S_3 (Grauspießglanz), in geringen Mengen gediegen und als Sb_2O_3 (Weißspießglanz).

Herstellung:

(1.) Durch **Röst-Reduktionsarbeit:**



Das Oxid wird mit Kohlenstoff reduziert.

(2.) **Niederschlagsarbeit:** Durch Verschmelzen mit Eisen wird Antimon in den metallischen Zustand übergeführt:



Eigenschaften: Von Antimon kennt man mehrere monotrope Modifikationen. Das „graue“, **metallische** Antimon ist ein grauweißes, glänzendes, sprödes Metall. Es kristallisiert in einem Schichtengitter, vgl. As, und ist ein guter elektrischer Leiter. „Schwarzes“, **nichtmetallisches** Antimon entsteht durch Aufdampfen von Antimon auf kalte Flächen.

Antimon verbrennt beim Erhitzen an der Luft zu Sb_2O_3 . Mit Cl_2 reagiert es unter Aufglühen zu SbCl_3 und SbCl_5 .

Verwendung findet es als Legierungsbestandteil: mit Blei als Letternmetall, Hartblei, Lagermetalle. Mit Zinn als Britanniametall, Lagermetalle usw.

Antimon-Verbindungen

SbH_3 , Antimonwasserstoff, Monostiban ist ein farbloses, giftiges Gas. Die Herstellung und Eigenschaften der endothermen Verbindung sind denen des AsH_3 ähnlich.

SbCl_3 , Antimontrichlorid ist eine weiße, kristallinische Masse (Antimonbutter). Sie lässt sich sublimieren und aus Lösemitteln schön kristallin erhalten. Mit Wasser bilden sich basische Chloride (Oxidchloride), z.B. SbOCl .

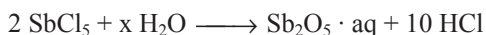
SbCl_5 , Antimonpentachlorid entsteht aus SbCl_3 durch Oxidation mit Chlor. Es ist eine gelbe, stark hydrolyseempfindliche Flüssigkeit (Schmp. $3,8^\circ\text{C}$). In allen drei Aggregatzuständen ist die Molekülstruktur eine trigonale Bipyramide. Es ist eine starke Lewis-Säure und bildet zahlreiche Komplexe mit der Koordinationszahl 6, z.B. $[\text{SbCl}_6]^-$. SbCl_5 findet als Chlorierungsmittel in der organischen Chemie Verwendung.

Antimonoxide sind Säure- und Basen-Anhydride, denn sie bilden sowohl mit starken Säuren als auch mit starken Basen Salze, die *Antimonite* und die *Antimonate*. Alle Oxide und Säuren sind feste, weiße Substanzen.

$(\text{Sb}_2\text{O}_3)_x$ entsteht beim Verbrennen von Antimon mit Sauerstoff als weißes Pulver. Im Dampf und in der kubischen Modifikation liegen Sb_4O_6 -Moleküle vor, welche wie P_4O_6 gebaut sind. Die rhombische Modifikation besteht aus hochpolymeren Bandmolekülen. Der Umwandlungspunkt liegt bei 570°C .

Sb_2O_3 löst sich in konz. H_2SO_4 oder konz. HNO_3 unter Bildung von $\text{Sb}_2(\text{SO}_4)_3$ bzw. $\text{Sb}(\text{NO}_3)_3$. In Laugen entstehen Salze der Antimonigen Säure, HSbO_2 bzw. $\text{HSb}(\text{OH})_4$ (Meta- und Orthoform).

Sb_2O_5 ist das Anhydrid der „Antimonsäure“ $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot \text{aq}$



Es ist ein gelbliches Pulver.

SbO_2 , Antimondioxid, bzw. **Sb_2O_4 Antimontetroxid**, bildet sich aus Sb_2O_3 oder Sb_2O_5 beim Erhitzen auf Temperaturen über 800 °C als ein weißes, wasserunlösliches Pulver. Es ist ein Antimon(III,V)-oxid $Sb(III)[Sb(V)O_4]$.

$H[Sb(OH)_6]$, Antimon(V)-Säure, ist eine mittelstarke, oxidierend wirkende Säure. Ein Beispiel für ihre Salze ist $K[Sb(OH)_6]$ (Kaliumhexahydroxoantimonat(V)).

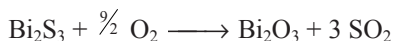
Sb_2S_3 bzw. **Sb_2S_5** entstehen als orangerote Niederschläge beim Einleiten von H_2S in saure Lösungen von Sb(III)- bzw. Sb(V)-Substanzen. Sie bilden sich auch beim Zusammenschmelzen der Elemente. Eine graue Modifikation von Sb_2S_3 (Grauspießglanz) erhält man beim Erhitzen der orangeroten Modifikation unter Luftabschluss (Bandstruktur). Beide Sulfide lösen sich in S^{2-} -haltiger Lösung als Thioantimonit SbS_3^{3-} bzw. Thioantimonat SbS_4^{3-} .

Bismut (Bi) (früher Wismut)

Geschichte: Bismut wird als ein dem Zinn ähnliches Metall zuerst von *Basilius Valetinus* im 15. Jd. Erwähnt. Genauer charakterisiert als „besonderes Element von metallischem Charakter“ wurde es durch *Johann Heinrich Pott* und *Torbern Olof Bergmann*. Schon im 16. Jd. fand Bi_2O_3 (Bismutoxid) als Farbe und als basisches Bismutnitrat als Schminke Verwendung („Spanischweiß“). Die Herkunft des Namens ist nicht eindeutig belegt.

Vorkommen: meist gediegen, als Bi_2S_3 (Bismutglanz) und Bi_2O_3 (Bismutocker).

Herstellung: Rösten von Bi_2S_3 :



und anschließender Reduktion von Bi_2O_3 :



Eigenschaften: glänzendes, sprödes, rötlich-weißes Metall. Es dehnt sich beim Erkalten aus! Bi ist löslich in HNO_3 und verbrennt an der Luft zu Bi_2O_3 . Bismut kristallisiert in einem Schichtengitter, s. As.

Bismut steht in der Spannungsreihe rechts vom Wasserstoff und gehört somit zu den „edleren“ Elementen. Es kann deshalb nur von oxidierenden Säuren gelöst werden.

Anmerkung: Das Bismutatome ist das schwerste und größte Atom das gerade noch stabil d.h. nicht radioaktiv ist.

Verwendung: als Legierungsbestandteil: **Woodsches Metall** enthält Bi, Cd, Sn, Pb und schmilzt bei 62 °C **Rose's Metall** besteht aus Bi, Sn, Pb (Schmp. 94 °C).

Diese Legierungen finden z.B. bei Sprinkleranlagen Verwendung. Für die niedrigen Schmelzpunkte ist Bismut verantwortlich.

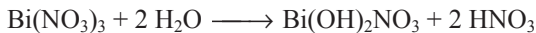
Bismut-Verbindungen

Beachte: Alle Bismutsalze werden durch Wasser hydrolytisch gespalten, wobei basische Salze entstehen.

BiCl_3 bildet sich als weiße Kristallmasse aus Bi und Cl_2 . Mit Wasser entsteht BiOCl .

Bi_2O_3 entsteht als gelbes Pulver durch Rösten von Bi_2S_3 oder beim Verbrennen von Bi an der Luft. Es ist löslich in Säuren und unlöslich in Laugen. Es ist ein ausgesprochen basisches Oxid.

$\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ bildet sich beim Auflösen von Bi in HNO_3 . Beim Versetzen mit Wasser bildet sich basisches Bismutnitrat:



BiF_3 , weißes wasserunlösliches Pulver.

BiBr_3 , gelbe Kristalle.

BiI_3 bildet schwarze bis braune glänzende Kristallblättchen.

Diese Substanzen entstehen u.a. beim Auflösen von Bi_2O_3 in den betreffenden Halogenwasserstoffsäuren.

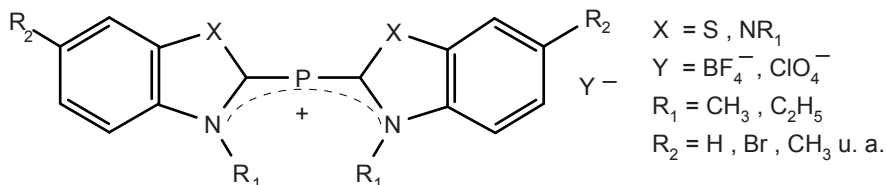
Bi(V) -Verbindungen erhält man aus Bi(III) -Verbindungen durch Oxidation mit starken Oxidationsmitteln bei Anwesenheit von Alkalilaugen in Form von „Bismutaten“ wie KBiO_3 , den Salzen einer nicht bekannten Säure.

Bismut(V)-Verbindungen sind starke Oxidationsmittel.

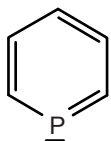
Verwendung: Bismutverbindungen wirken örtlich entzündungshemmend und antiseptisch, sie finden daher medizinische Anwendung.

Ausnahmen von der Doppelbindungsregel

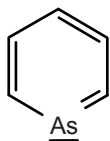
Die Elemente der V. Hauptgruppe liefern einige schöne Beispiele für Ausnahmen von der Doppelbindungsregel. Die erste stabile Verbindung mit Phosphor-Kohlenstoff- $p\pi-p\pi$ -Bindungen wurde 1964 hergestellt:



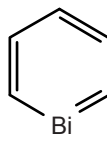
Phosphabenzol und **Arsabenzol** sind farblose, sehr reaktive Substanzen. Das **Bismutabenzol** ist nur in Lösung stabil.



Phosphabenzol



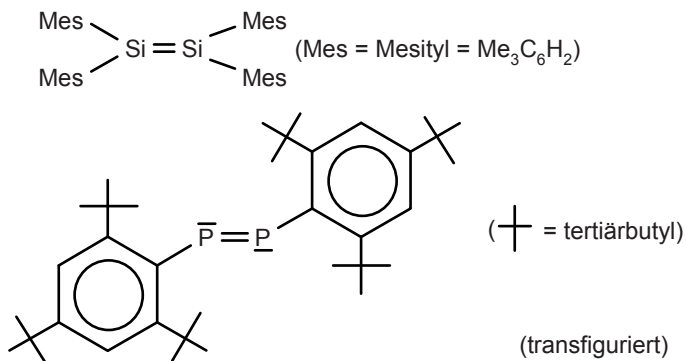
Arsabenzol



Bismutabenzol

Bekannt sind auch Verbindungen mit $S=C-(3p-2p)\pi$, $Te=C-(5p-2p)\pi$, $Sb=C-(5p-2p)\pi$ oder $Bi=C-(6p-2p)\pi$ -Bindungen.

Im Tetramesityldisilen ist die $-Si=Si-$ $(3p-3p)\pi$ -Bindung durch die sperrigen Mes-Reste „einbetoniert“. Dies gilt auch für die nachfolgende Phosphor- und die analoge Arsen-Verbindung:



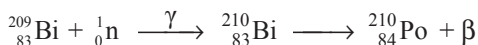
Eine C-P-Dreifachbindung liegt z.B. vor in $(CH_3)_3Si-C\equiv P$.

VI. Hauptgruppe

Chalkogene (O, S, Se, Te, Po)

Die Elemente der VI. Hauptgruppe heißen Chalkogene (Erzbildner). Sie haben alle in ihrer Valenzschale die Elektronenkonfiguration s^2p^4 . Aus Tabelle 13 geht hervor, dass der Atomradius vom Sauerstoff zum Schwefel sprunghaft ansteigt, während die Unterschiede zwischen den nachfolgenden Elementen geringer sind. Sauerstoff ist nach Fluor das elektronegativste Element. In seinen Verbindungen hat Sauerstoff mit zwei Ausnahmen die Oxidationszahl -2 . *Ausnahmen:* Positive Oxidationszahlen hat Sauerstoff in den Sauerstoff-Fluoriden und im O_2^+ (Dioxygenyl-Kation) im $O_2[PtF_6]$; in Peroxiden wie H_2O_2 hat Sauerstoff die Oxidationszahl -1 . **Für Sauerstoff gilt die Oktettregel streng.** Die anderen Chalkogene kommen in den Oxidationsstufen -2 bis $+6$ vor. Bei ihnen wird die Beteiligung von d-Orbitalen bei der Bindungsbildung diskutiert.

Der Metallcharakter nimmt — wie in allen vorangehenden Gruppen — von oben nach unten in der Gruppe zu. Sauerstoff und Schwefel sind typische Nichtmetalle. Von Se und Te kennt man nichtmetallische und metallische Modifikationen. Polonium ist ein Metall. Es ist ein radioaktives Zerfallsprodukt der Uran- und Protactinium-Zerfallsreihe. Im Kernreaktor entsteht es aus Bismut:



Sauerstoff (O)

Geschichte: Carl Wilhelm Scheele hat 1777 in seiner „Abhandlung von der Luft und dem Feuer“, klar ausgesprochen, dass die Luft aus zwei Bestandteilen zusammengesetzt sein müsse, von denen nur der eine die Verbrennung und Atmung unterhalten kann. Reinen Sauerstoff erhielt er erstmalig durch starkes Erhitzen von Salpeter, später durch Behandeln von Braunstein mit konz. Schwefelsäure. Unabhängig davon gelang Joseph Priestley die Herstellung von Sauerstoff durch Erhitzen von Quecksilberoxid (HgO) und von Mennige (Pb_3O_4). Der Name Sauerstoff = Oxygenium (Oxygène) stammt von Antoine Lavoisier, der den Sauerstoff für einen wesentlichen Bestandteil von Säuren hielt.

Vorkommen: Sauerstoff ist mit ca. 50 % das häufigste Element der Erdrinde. Die Luft besteht zu 20,9 Volumenanteilen (%) aus Sauerstoff. Gebunden kommt Sauerstoff vor z.B. im Wasser und fast allen mineralischen und organischen Stoffen.

Tabelle 13. Eigenschaften der Chalkogene

Element	Sauerstoff	Schwefel	Selen	Tellur	Polonium
Elektronenkonfiguration	[He]2s ² 2p ⁴	[Ne]3s ² 3p ⁴	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴
Schmp. [°C]	-219	113 ^a	217 ^b	450	254
Sdp. [°C]	-183	445	685 ^b	990	962
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1310	1000	940	870	810
Atomradius [pm] (kovalent)	66	104	114	132	
Ionenradius [pm] (E ²⁻)	146	190	202	222	
Elektronegativität	3,5	2,5	2,4	2,1	2,0
Metallischer Charakter	_____	_____	_____	_____	_____
Allgemeine Reaktionsfähigkeit	_____	_____	_____	_____	_____
Salzcharakter der Halogenide	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektropositiven Elementen	_____	_____	_____	_____	_____
Affinität zu elektronegativen Elementen	_____	_____	_____	_____	_____

^aα-S^bgraues Se

Gewinnung:

(1.) Technisch durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft (Linde-Verfahren). Da Sauerstoff mit -183 °C einen höheren Siedepunkt hat als Stickstoff mit -196 °C , bleibt nach dem Abdampfen des Stickstoffs Sauerstoff als blassblaue Flüssigkeit zurück.

(2.) Durch Elektrolyse von angesäuertem (leitend gemachtem) Wasser.

(3.) Durch Erhitzen von Bariumperoxid BaO_2 auf ca. 800 °C .

Eigenschaften und Verwendung: Von dem Element Sauerstoff gibt es zwei Modifikationen: den molekularen Sauerstoff O_2 und das Ozon O_3 .

O_2 , Sauerstoff ist ein farbloses, geruchloses und geschmackloses Gas, das in Wasser wenig löslich ist. Mit Ausnahme der leichten Edelgase verbindet sich Sauerstoff mit allen Elementen, meist in direkter Reaktion. Sauerstoff ist für das Leben unentbehrlich. Die Atmung ist ein von biologischen Katalysatoren gesteuerter „Verbrennungs“-prozess. Mit dem Sauerstoff der Luft bilden sich unter Energiegewinn aus Nahrungsmitteln und Reservestoffen wie *Fette* und *Kohlenhydrate* letztendlich CO_2 und H_2O .



Für die Technik ist er ein wichtiges Oxidationsmittel und findet Verwendung z.B. bei der Oxidation von Sulfiden („Rösten“), bei der Stahlerzeugung, zum Schweißen (Acetylen (Ethin) + Sauerstoff, Wasserstoff + Sauerstoff), der Herstellung von Salpetersäure, der Herstellung von Schwefelsäure usw.

Eine volkswirtschaftlich negative Reaktion ist die *Rostbildung* $\text{FeO}(\text{OH})$, s. S. 246.

Reiner Sauerstoff ist in flüssiger Form in blauen Stahlflaschen („Bomben“) mit 150 bar im Handel.

Das O_2 -Molekül ist ein **Diradikal**, denn es enthält zwei ungepaarte Elektronen. Diese Elektronen sind auch der Grund für die blaue Farbe von flüssigem Sauerstoff und den Paramagnetismus. Die Elektronenstruktur des Sauerstoffmoleküls lässt sich mit der MO-Theorie plausibel machen: Abb. 39 zeigt das MO-Diagramm des Sauerstoffmoleküls. Hierbei gibt es keine Wechselwirkung zwischen den 2s- und 2p-AO, weil der Energieunterschied — im Gegensatz zum N_2 — zu groß ist, s. S. 107.

Man sieht: Die beiden ungepaarten Elektronen befinden sich in den beiden entarteten antibindenden MO (= „Triplett-Sauerstoff“, abgekürzt: $^3\text{O}_2$). Durch spez. Aktivatoren wie z.B. Enzymkomplexe mit bestimmten Metallatomen (Cytochrom, Hämoglobin) oder bei Anregung durch Licht entsteht der aggressive diamagnetische „Singulett-Sauerstoff“, abgekürzt: $^1\text{O}_2$ (Lebensdauer ca. 10^{-4} s).

Ein zweiter „Singulett-Sauerstoff“ mit jeweils einem Elektron mit antiparallelem Spin in beiden entarteten Orbitalen hat eine Lebensdauer von nur 10^{-9} s.

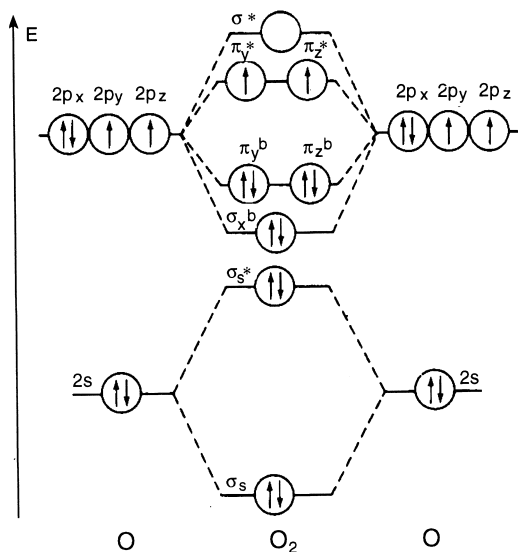


Abb. 39. MO-Energiediagramm für O_2 (s. hierzu S. 107). $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x^b)^2(\pi_{y,z}^b)^4(\pi_y^*)^1(\pi_z^*)^1$. Für F_2 ergibt sich ein analoges MO-Diagramm

Im 1O_2 sind beide Valenzelektronen in einem der beiden π^* -MO gepaart.

Eine einfache präparative Methode für 1O_2 bietet die Reaktion von H_2O_2 und Hypochloriger Säure HOCl.

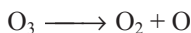
Atomarer Sauerstoff ist sehr reaktionsfähig. Wird O nicht sofort bei einer chem. Reaktion verbraucht entsteht O_2 . Aus O_2 bildet sich unter der Einwirkung elektrischer Entladungen und durch Bestrahlen mit UV-Licht O_3 (Ozon).

O_3 , Ozon bildet sich in der Atmosphäre z.B. bei der Entladung von Blitzen und durch Einwirkung von UV-Strahlen auf O_2 -Moleküle. Die technische Herstellung erfolgt in Ozonisatoren aus O_2 durch stille elektrische Entladungen.



$$\Delta H = 143 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Eigenschaften und Verwendung: Ozon ist energiereicher als O_2 und im flüssigen Zustand ebenfalls blau. Es zerfällt leicht in molekularen und atomaren Sauerstoff:



Ozon ist ein starkes Oxidationsmittel. Es zerstört Farbstoffe (Bleichwirkung) und dient zur Abtötung von Mikroorganismen ($E^0_{O_2/O_3} = 1,9 \text{ V}$).

In der Erdatmosphäre dient es als Lichtfilter, weil es langwellige UV-Strahlung ($< 310 \text{ nm}$) absorbiert. Der lebenswichtige Ozongürtel in der Stratosphäre wird durch Treibgase wie z.B. Fluorkohlenwasserstoffe in einer Kettenreaktion angegriffen. Hierdurch wird seine Schutzfunktion vermindert.



O–O-Abstand = 128 pm

Sauerstoff-Verbindungen

Die Verbindungen von Sauerstoff mit anderen Elementen werden, soweit sie wichtig sind, bei den entsprechenden Elementen besprochen. Hier folgen nur einige spezielle Substanzen.

H_2O , Wasser nimmt in der Chemie einen zentralen Platz ein.

Im **Wassermolekül** sind beide O–H-Bindungen polarisiert. Das Sauerstoffatom besitzt eine negative und die Wasserstoffatome eine positive Teilladung (**Partiellladung**). Das Wassermolekül hat beim Sauerstoff einen negativen Pol und auf der Seite der Wasserstoffatome einen positiven Pol.

Am Beispiel des H_2O -Moleküls wird auch deutlich, welche Bedeutung die räumliche Anordnung der Bindungen für die Größe des Dipolmoments besitzt (Abb. 40). Ein linear gebautes H_2O -Molekül hätte kein Dipolmoment, weil die Ladungsschwerpunkte zusammenfallen.

Wasser ist als sehr schwacher amphoterer Elektrolyt in ganz geringem Maße dissoziiert:



H^+ -Ionen sind wegen ihrer im Verhältnis zur Größe hohen Ladung nicht existenzfähig. Sie liegen solvatisiert vor: $\text{H}^+ \cdot x \text{H}_2\text{O} = \text{H}_3\text{O}^+, \text{H}_5\text{O}_2^+, \text{H}_7\text{O}_3^+, \text{H}_9\text{O}_4^+ = \text{H}_3\text{O}^+ \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ etc. Zur Vereinfachung schreibt man nur das erste Ion **H_3O^+** (= **Hydronium-Ion**).

$\delta+$ und $\delta-$ geben die Ladungsschwerpunkte an

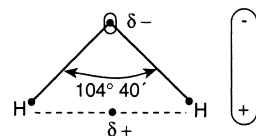
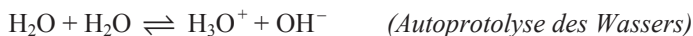


Abb. 40. Wasser als Beispiel eines elektrischen Dipols

Man formuliert die Dissoziation von Wasser meist als **Autoprotolyse** (Wasser reagiert mit sich selbst):



Das Massenwirkungsgesetz ergibt für diese Reaktion:

$$\frac{c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-)}{c^2(\text{H}_2\text{O})} = K$$

$$\text{oder} \quad c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) = K \cdot c^2(\text{H}_2\text{O}) = K_{\text{W}}$$

K ist die Protolysekonstante des Wassers. Ihr Zahlenwert ist:

$$K_{(293 \text{ K})} = 3,26 \cdot 10^{-18}$$

Da die Eigendissoziation des Wassers außerordentlich gering ist, kann die Konzentration des undissoziierten Wassers $c(\text{H}_2\text{O})$ als nahezu konstant angenommen und gleichgesetzt werden der Ausgangskonzentration $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ (bei 20°C). (1 Liter H_2O wiegt bei 20°C 998,203 g; dividiert man durch $18,01 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, ergeben sich für $c(\text{H}_2\text{O}) = 55,4 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.)

Mit diesem Zahlenwert für $c(\text{H}_2\text{O})$ erhält man:

$$\begin{aligned} c(\text{H}_3\text{O}^+) \cdot c(\text{OH}^-) &= 3,26 \cdot 10^{-18} \cdot 55,4^2 \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} \\ &= 1 \cdot 10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2} = K_{\text{W}} \end{aligned}$$

Die Konstante K_{W} heißt das **Ionenprodukt des Wassers**.

Für $c(\text{H}_3\text{O}^+)$ und $c(\text{OH}^-)$ gilt:

$$c(\text{H}_3\text{O}^+) = c(\text{OH}^-) = \sqrt{10^{-14} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}} = 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Anmerkungen: Der Zahlenwert von K_{W} ist abhängig von der Temperatur. Für genaue Rechnungen muss man statt der Konzentrationen die Aktivitäten verwenden.

Reines Wasser reagiert neutral, d.h. weder sauer noch basisch.

Weitere physikalische und chemische Eigenschaften werden in Bd. I ausführlich besprochen. So z.B. Wasserstoffbrückenbindungen und im Zusammenhang damit Schmelz- und Siedepunkt, Dielektrizitätskonstante, das Zustandsdiagramm und das Lösungsvermögen. Die Wasserhärte wird auf S. 60 behandelt.

Natürliches Wasser ist nicht rein. Es enthält gelöste Salze und kann mit Hilfe von Ionenaustauschern oder durch Destillieren in Quarzgefäßen von seinen Verunreinigungen befreit werden (Entmineralisieren).

Meerwasser enthält viele gelöste Salze so z.B. 3 % NaCl und 0,3 % andere. *Mineralwässer* haben in Abhängigkeit von der geologischen Herkunft ganz unter-

schiedliche gelöste Substanzen. So z.B. *Bitterwässer*: MgSO_4 , Schwefelwässer (H_2S) haltig, *Säuerlinge*: CO_2 haltig, *Eisenwässer*, *Iodwässer* usw.

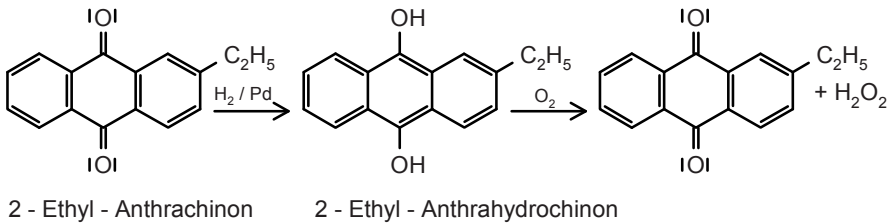
Reines Wasser ist farb- und geruchlos, Schmp. $0\text{ }^\circ\text{C}$, Sdp. $100\text{ }^\circ\text{C}$, und hat bei $4\text{ }^\circ\text{C}$ seine größte Dichte. Beim Übergang in den festen Zustand (Eis) erfolgt eine Volumenzunahme von 10 %. Eis ist leichter (weniger dicht) als flüssiges Wasser! Bei höheren Temperaturen wirkt Wasser oxidierend: Wasserdampf besitzt erhebliche Korrosionswirkung.

Wasser ist die Grundvoraussetzung für Leben, wie wir es kennen. Anschaulich machen dies auch die Bemühungen bei der Suche nach Wasser auf dem Mars.

H_2O_2 , Wasserstoffperoxid (Abb. 41) entsteht durch Oxidation von Wasserstoff und Wasser oder durch Reduktion von Sauerstoff.

Herstellung:

(1.) Über **Anthrachinonderivate** und Aceton/Isopropanol im Kreisprozess:



(2.) Durch anodische Oxidation von z.B. 50 %iger H_2SO_4 . Es bildet sich Peroxodischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$. Ihre Hydrolyse liefert H_2O_2 .

(3.) Zersetzung von BaO_2 :

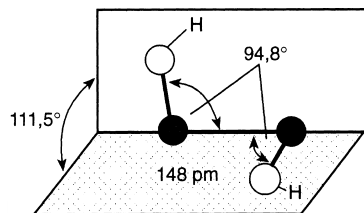
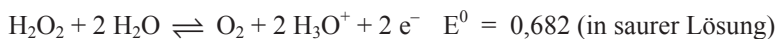


Abb. 41. Struktur von H_2O_2

Durch Entfernen von Wasser unter sehr schonenden Bedingungen erhält man konzentrierte Lösungen von H_2O_2 oder auch wasserfreies H_2O_2 . 30 %iges H_2O_2 ist als „Perhydrol“ im Handel.

Peroxide und Peroxo-Verbindungen enthalten die Gruppierung $\overset{-1}{\text{O}}-\overset{-1}{\text{O}}-$.

Eigenschaften: Wasserfrei ist H_2O_2 eine klare, viskose, in dicken Schichten blaue Flüssigkeit, die sich bisweilen explosionsartig in H_2O und O_2 zersetzt. Durch Metalloxide wie MnO_2 wird der Zerfall katalysiert. H_2O_2 wirkt im Allgemeinen oxidierend, ist aber gegenüber stärkeren Oxidationsmitteln wie KMnO_4 ein Reduktionsmittel.



H_2O_2 ist eine schwache Säure, $\text{pK}_\text{S} = 11,62$. Mit einigen Metallen bildet sie Peroxide, z.B. Na_2O_2 , BaO_2 .

Diese „echten“ Peroxide enthalten die Peroxo-Gruppierung $\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}-$

Verwendung findet H_2O_2 als Oxidationsmittel, zum Bleichen, als Desinfektionsmittel usw.

Verwendung finden auch Additionsverbindungen in trockener und haltbarer Form wie „Perborat“ $\text{NaBO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; Harnstoff + H_2O_2 = Ortizon® und Perhydrid® u.a.

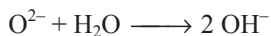
Alkali- und Erdalkaliperoxide sind ionisch gebaute Peroxide. Sie enthalten O_2^{2-} -Ionen im Gitter.

Nachweis: H_2O_2 oxidiert Salze der Chromsäure zu Peroxo-Verbindungen. Mit Ether kann man blaues CrO_5 ausschütteln.

Oxide

Die Oxide zahlreicher Elemente werden bei den entsprechenden Elementen besprochen. Hier sollen nur einige allgemeine Betrachtungen angestellt werden.

Salzartig gebaute Oxide bilden sich mit den Elementen der I. und II. Hauptgruppe. In den Ionengittern existieren O^{2-} -Ionen. Diese Oxide heißen auch **basische Oxide** und **Basenanhydride**, weil sie bei der Reaktion mit Wasser Hydroxyl-Ionen bilden:



Alkalioxide lösen sich in Wasser. Die anderen salzartigen Oxide lösen sich nur in Säuren.

Man kennt auch **amphotere Oxide** wie ZnO und Al_2O_3 . Sie lösen sich sowohl in Säuren als auch in Laugen.

Oxide mit überwiegend **kovalenten** Bindungsanteilen sind die Oxide der Nichtmetalle und mancher Schwermetalle, z.B. CrO_3 . Mit Wasser bilden sie Säurestoffsäuren. Es sind daher **saure Oxide** und **Säureanhydride**.

Schwefel (S)

Geschichte: Schwefel (lat. sulphur) war schon in sehr alter Zeit bekannt. *Homer* erwähnte die Benutzung brennenden Schwefels zur Desinfektion.

Pedanius Dioscurides (1. Jd.) berichtet über die Verwendung in der Heilkunde. *Basilius Valentinus* beschreibt die Herstellung von Schwefelsäure durch Erhitzen von Eisenvitriol ($\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$) im 15. Jd. Fabrikmäßig hergestellt wurde Schwefelsäure Mitte des 18. Jd.s zuerst in England.

Vorkommen: frei (gediegen) z.B. in Sizilien und Kalifornien; gebunden als Metallsulfid: Schwefelkies FeS_2 , Zinkblende ZnS , Bleiglanz PbS , Gips $\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, als Zersetzungsprodukt in der Kohle und im Eiweiß. Im Erdgas als H_2S und in Vulkangasen als SO_2 .

Gewinnung: Durch Ausschmelzen aus vulkanischem Gestein; aus unterirdischen Lagerstätten mit überhitztem Wasserdampf und Hochdrücken des flüssigen Schwefels mit Druckluft (**Frasch-Verfahren**); durch Verbrennen von H_2S bei beschränkter Luftzufuhr mit Bauxit als Katalysator (**Claus-Prozess**):



durch eine *Symproportionierungsreaktion* aus H_2S und SO_2 :



Schwefel fällt auch als Nebenprodukt beim Entschwefeln von Kohle an.

Eigenschaften: Schwefel kommt in vielen Modifikationen vor. Die Schwefelatome lagern sich zu Ketten oder Ringen zusammen. Die Atombindungen entstehen vornehmlich durch Überlappung von p-Orbitalen. Dies führt zur Ausbildung von **Zickzack-Ketten**. Unter normalen Bedingungen beständig ist nur der **achtgliedrige**, kronenförmige **cyclo-Octaschwefel S_8** (Abb. 42). Er ist wasserunlöslich, jedoch löslich in Schwefelkohlenstoff CS_2 und bei Raumtemperatur „schwefelgelb“. Dieser **rhombische α -Schwefel** wandelt sich bei $95,6^\circ\text{C}$ reversibel in den ebenfalls achtgliedrigen **monoklinen β -Schwefel** um. Solche Modifikationen heißen **enantiotrop** (wechselseitig umwandelbar).

Bei etwa 119°C geht der feste Schwefel in eine hellgelbe, dünnflüssige Schmelze über. Die Schmelze erstarrt erst bei $114\text{--}115^\circ\text{C}$. Ursache für diese Erscheinung ist die teilweise Zersetzung der Achtringe beim Schmelzen. Die Zersetzungsprodukte (Ringe, Ketten) verursachen die Depression.

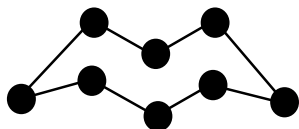


Abb. 42. Achtgliedriger Ring aus S-Atomen

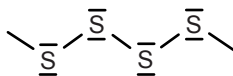


Abb. 43. Zweidimensionale Darstellung mit den freien Elektronenpaaren an den Schwefelatomen. Diese sind dafür verantwortlich, dass die Schwefelketten nicht eben sind. Es entsteht ein Diederwinkel zwischen jeweils drei von vier S-Atomen eines Kettenabschnitts

Bei ca. 160 °C wird flüssiger Schwefel schlagartig **viskos**. Man nimmt an, dass in diesem Produkt riesige Makromoleküle (Ketten und Ringe) vorliegen. Die Viskosität nimmt bei weiterem Erhitzen wieder ab; am Siedepunkt von 444,6 °C liegt wieder eine dünnflüssige Schmelze vor.

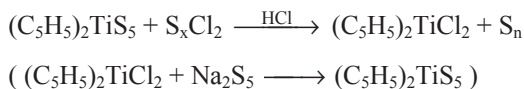
Schwefeldampf enthält — in Abhängigkeit von Temperatur und Druck — alle denkbaren Bruchstücke von S_8 . **Blaues S_2 ist ein Diradikal.**

S_6 , cyclo-Hexaschwefel entsteht beim Ansäuern wässriger Thiosulfat-Lösungen. Die orangeroten Kristalle zersetzen sich ab 50° C. S_6 liegt in der Sesselform vor und besitzt eine hohe Ringspannung.

Weitere Modifikationen enthalten S_7 -, S_9 -, S_{10} -, S_{11} -, S_{12} -, S_{18} oder S_{20} -Ringe.

S_6 , S_{12} und S_{18} entstehen aus Polysulfanen, H_2S_x , und Chlorsulfanen, Cl_2S_y , unter HCl-Abspaltung. S_{12} (Schmp. 148 °C) und S_{18} (Schmp. 126 °C) sind hellgelbe kristalline Substanzen.

Modifikationen mit *ungeradzahligen* Schwefelringen (S_7 , S_9 , S_{11}) erhält man auf folgende Weise:



Den sog. **plastischen Schwefel** erhält man durch schnelles Abkühlen (Abschrecken) der Schmelze. Gießt man die Schmelze in einem dünnen Strahl in Eiswasser, bilden sich lange Fasern. Diese lassen sich unter Wasser strecken und zeigen einen helixförmigen Aufbau. Dieser sog. **catena-Schwefel** ist unlöslich in CS_2 . Er wandelt sich langsam in α -Schwefel um.

Verwendung findet Schwefel z.B. zum Vulkanisieren von Kautschuk, zur Herstellung von Zündhölzern, Schießpulver, zur Herstellung von Schwefelsäure, bei der Schädlingsbekämpfung (Pilzbefall).

Schwefel-Verbindungen

Schwefel ist sehr reaktionsfreudig. Bei höheren Temperaturen geht er mit den meisten Elementen Verbindungen ein.

Verbindungen von Schwefel mit Metallen und auch einigen Nichtmetallen heißen **Sulfide**, z.B. Na_2S Natriumsulfid, PbS Bleisulfid, P_4S_3 Phosphortrisulfid. Natürlich vorkommende Sulfide nennt man entsprechend ihrem Aussehen Kiese, Glanze oder Blenden.

H_2S , Schwefelwasserstoff ist im Erdgas und in vulkanischen Gasen enthalten und entsteht beim Faulen von Eiweiß z.B. in Darmgasen. *Herstellung*: Durch Erhitzen von Schwefel mit Wasserstoff und durch Einwirkung von Säuren auf bestimmte Sulfide, z.B.



Eigenschaften: farbloses, wasserlösliches Gas; stinkt nach faulen Eiern. Es verbrennt an der Luft zu SO_2 und H_2O . Bei Sauerstoffmangel entsteht Schwefel.

H_2S ist ein starkes Reduktionsmittel und eine schwache zweiwertige Säure. Sie bildet demzufolge zwei Reihen von Salzen: normale Sulfide wie z.B. Na_2S , Natriumsulfid, und Hydrogensulfide wie NaHS . Schwermetallsulfide haben meist charakteristische Farben und oft auch sehr kleine Löslichkeitsprodukte, z.B. $c(\text{Hg}^{2+}) \cdot c(\text{S}^{2-}) = 10^{-54} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$. H_2S wird daher in der analytischen Chemie als Gruppenreagens verwendet.

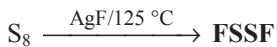
Beachte: ca. 0,1 % H_2S in der Atemluft sind bereits tödlich.

H_2S_x , Polysulfane entstehen z.B. beim Eintragen von Alkalipolysulfiden (aus Alkalisulfid + S_8) in kalte überschüssige konz. Salzsäure. Sie sind extrem empfindlich gegenüber OH^- -Ionen.

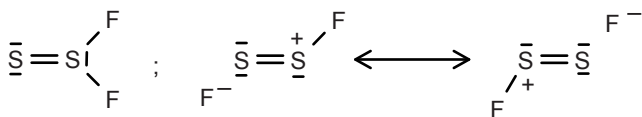
Schwefel-Halogen-Verbindungen

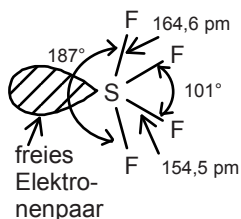
Schwefelfluoride: (SF_2), S_2F_2 , SF_4 , S_2F_{10} , SF_6 .

S_2F_2 , Difluordisulfan ist ein farbloses Gas. Es gibt zwei Strukturisomere:



F–S–S–F setzt sich bei -50°C und Anwesenheit von NaF mit $\text{S}=\text{SF}_2$ ins Gleichgewicht. Oberhalb 0°C liegt nur SSF_2 vor.



Abb. 44. Molekülstruktur von SF₄

SF₄ ist ein spezifisches Fluorierungsmittel für Carbonylgruppen. Es bildet sich z.B. nach folgender Gleichung:



Die Molekülstruktur des SF₄ (Abb. 44) lässt sich von der trigonalen Bipyramide ableiten. Eine der drei äquatorialen Positionen wird dabei von einem freien Elektronenpaar des Schwefels besetzt.

Da dieses nur unter dem Einfluss des Schwefelkernes steht, ist es verhältnismäßig diffus und beansprucht einen größeren Raum als ein bindendes Elektronenpaar. SF₄ ist oberhalb -98 °C ein Beispiel für stereochemische Flexibilität (s. Pseudorotation!).

SF₆ entsteht z.B. beim Verbrennen von Schwefel in Fluoratmosphäre. Das farb- und geruchlose Gas ist **sehr stabil**, weil das S-Atom von den F-Atomen „umhüllt“ ist. Es findet als Isoliergas Verwendung.

S₂F₁₀ bildet sich als Nebenprodukt bei der Reaktion von Schwefel mit Fluor oder durch photochemische Reaktion aus SF₅Cl:



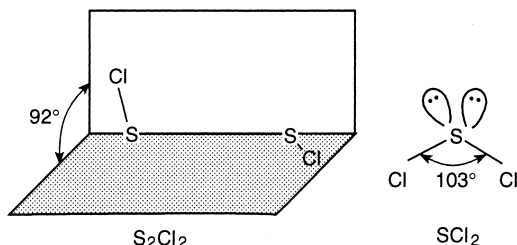
Es ist **sehr giftig** (Sdp. +29 °C) und reaktionsfähiger als SF₆, weil es leicht SF₅-Radikale bildet. *Struktur*: F₅S-SF₅.

SF₅Cl entsteht als farbloses Gas aus SF₄ mit Cl₂ und CsF bei ca. 150°C. Es ist ein starkes Oxidationsmittel.

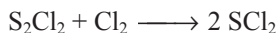
Schwefelchloride und Schwefelbromide

S₂Cl₂ (Abb. 45) bildet sich aus Cl₂ und geschmolzenem Schwefel. Es dient als Lösemittel für Schwefel beim Vulkanisieren von Kautschuk. Es ist eine gelbe Flüssigkeit (Sdp. 139 °C) und stark hydrolyseempfindlich.

Abb. 45. Molekülstruktur von S_2Cl_2 und SCl_2



SCl_2 (Abb. 45) ist eine dunkelrote Flüssigkeit, Sdp. $60^\circ C$. Es bildet sich aus S_2Cl_2 durch Einleiten von Cl_2 bei $0^\circ C$:



SCl_4 entsteht als blassgelbe, zersetzliche Flüssigkeit bei tiefer Temperatur:



S_2Br_2 entsteht aus S_2Cl_2 mit Bromwasserstoff als tiefrote Flüssigkeit.

Schwefeloxidhalogenide SOX_2 ($X = F, Cl, Br$)

$SOCl_2$, *Thionylchlorid* bildet sich durch Oxidation von SCl_2 , z.B. mit SO_3 . Es ist eine farblose Flüssigkeit, Sdp. $76^\circ C$. Mit H_2O erfolgt Zersetzung in HCl und SO_2 .

Die analogen **Brom-** und **Fluor-**Verbindungen werden durch Halogenaustausch erhalten.

SO_2Cl_2 , *Sulfurylchlorid* bildet sich durch Addition von Cl_2 an SO_2 mit Aktivkohle als Katalysator. Es ist eine farblose Flüssigkeit und dient in der organischen Chemie zur Einführung der SO_2Cl -Gruppe.

SOF_4 , *Thionyltetrafluorid* (Abb. 46) ist ein farbloses Gas. Es entsteht durch Fluorierung von SOF_2 .

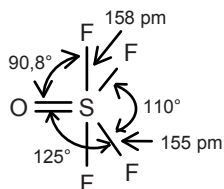


Abb. 46. Molekülstruktur von SOF_4

Schwefeloxide und Schwefelsäuren

SO₂, Schwefeldioxid kommt in den Kratergasen von Vulkanen vor.

Herstellung.

(1.) Durch Verbrennen von Schwefel.

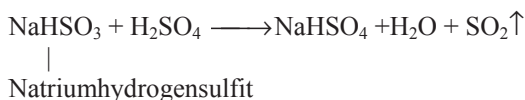
(2.) Durch Oxidieren (Rösten) von Metallsulfiden:



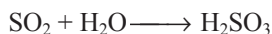
(3.) Durch Reduktion von konz. H₂SO₄ mit Metallen, Kohlenstoff etc.:



(4.) Im Labor. Aus Salzen der schwefligen Säure durch Ansäuern mit starken Säuren:

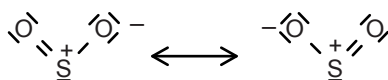


Eigenschaften: farbloses, hustenreizendes Gas, leichtlöslich in Wasser. SO₂ wird bei -10 °C flüssig. Flüssiges SO₂ ist ein gutes Lösemittel für zahlreiche Substanzen. SO₂ ist das Anhydrid der Schwefligen Säure H₂SO₃. Seine wässrige Lösung reagiert daher sauer.

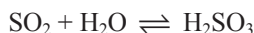


SO₂ ist ein starkes Reduktionsmittel. Es reduziert z.B. organische Farbstoffe, wirkt desinfizierend und wird daher zum Konservieren von Lebensmitteln und zum Ausschwefeln von Holzfässern verwendet. Benutzt wird es auch zur Ungezieferverteilung.

Molekülstruktur:



H₂SO₃, Schweflige Säure entsteht beim Lösen von Schwefeldioxid in Wasser.



Das Gleichgewicht liegt zu 5 % auf der rechten Seite.

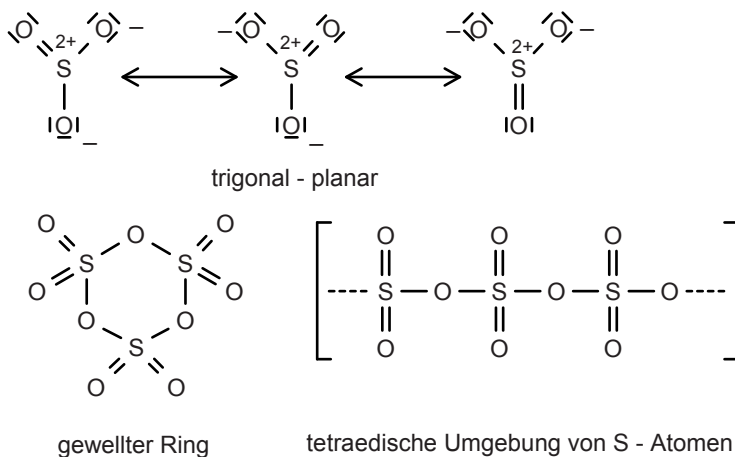
Sie lässt sich nicht in Substanz isolieren und ist eine **zweiwertige** Säure (pK_{s1} = 1,81 bei 18 °C). Ihre Salze, die **Sulfite**, entstehen z.B. beim Einleiten von SO₂ in

Laugen. Es gibt normale Sulfite, z.B. Na_2SO_3 , und saure Sulfite, z.B. NaHSO_3 , Natriumhydrogensulfit. Disulfite oder Pyrosulfite entstehen beim Isolieren der Hydrogensulfite aus wässriger Lösung oder durch Einleiten von SO_2 in Sulfitlösungen:



Sie finden für die gleichen Zwecke Verwendung wie die Sulfite, z.B. zum Bleichen von Wolle und Papier und als Desinfektionsmittel.

SO_3 , Schwefeltrioxid gewinnt man technisch nach dem Kontaktverfahren (s. unten). In der Gasphase existieren monomere SO_3 -Moleküle. Die Sauerstoffatome umgeben das S-Atom in Form eines gleichseitigen Dreiecks. Festes SO_3 kommt in drei Modifikationen vor: Die **eisartige** Modifikation ($\gamma\text{-SO}_3$) besteht aus sechsgliedrigen Ringen. Die beiden **asbestartigen** Modifikationen ($\alpha\text{-SO}_3$, $\beta\text{-SO}_3$) enthalten lange Ketten.



SO_3 reagiert mit Wasser in stark exothermer Reaktion zu Schwefelsäure, H_2SO_4 .

HSO_3Cl , Chlorsulfonsäure ist ein Beispiel für eine Halogenschwefelsäure. Sie bildet sich aus SO_3 und HCl . Entsprechend werden ihre Salze aus SO_3 und Chloriden erhalten. HSO_3Cl ist eine farblose, bis 25°C stabile Flüssigkeit. Sie zersetzt sich heftig mit Wasser. Verwendung findet sie zur Einführung der Sulfonsäuregruppe $-\text{SO}_3\text{H}$ (Sulfonierungsmittel in der organischen Chemie).

Molekülstruktur s. Tabelle 14.

H_2SO_4 , Schwefelsäure

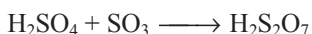
Herstellung: Durch Oxidation von SO_2 mit Luftsauerstoff in Gegenwart von Katalysatoren entsteht Schwefeltrioxid SO_3 . Durch Anlagerung von Wasser bildet sich daraus H_2SO_4 . Früher stellte man SO_3 nach dem sog. *Bleikammerverfahren*

her; hierbei dienen NO_2/NO als Katalysator. Heute benutzt man das sog. Kontaktverfahren nach *Knietsch*.

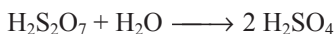
Kontaktverfahren: SO_2 wird zusammen mit Luft bei ca. 400°C über einen Vanadiumoxid-Kontakt (V_2O_5) geleitet:



Das gebildete SO_3 wird von konzentrierter H_2SO_4 absorbiert. Es entsteht die *rauchende Schwefelsäure* (Oleum). Sie enthält Dischwefelsäure (= Pyroschwefelsäure) und andere Polyschwefelsäuren:



Durch Verdünnen mit Wasser kann man aus der rauchenden H_2SO_4 verschieden starke Schwefelsäuren herstellen:



Eigenschaften: 98,3 %ige Schwefelsäure (konz. H_2SO_4) ist eine konstant siedende, dicke, ölige Flüssigkeit (Dichte 1,8, Schmp. $10,4^\circ\text{C}$, Sdp. 338°C) und **stark hygroskopisch**. Beim Versetzen von konz. H_2SO_4 mit H_2O bilden sich in stark exothermer Reaktion Schwefelsäurehydrate: $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$. Diese Hydratbildung ist energetisch so begünstigt, dass konz. Schwefelsäure ein **starkes Trockenmittel** für inerte Gase ist. Sie entzieht auch Papier, Holz, Zucker usw. das gesamte Wasser, so dass nur Kohlenstoff zurückbleibt.

Beachte: Beim Verdünnen von H_2SO_4 muss man die Säure langsam in das Wasser gießen. Sie reagiert heftig unter Wärmeentwicklung (Hydrationswärme).

H_2SO_4 löst alle Metalle außer Pb (PbSO_4 -Bildung), Platin und Gold. Verdünnte H_2SO_4 löst „unedle Metalle“ (negatives Normalpotenzial) unter H_2 -Entwicklung. Metalle mit positivem Normalpotenzial lösen sich in konz. H_2SO_4 unter SO_2 -Entwicklung. Konz. H_2SO_4 lässt sich jedoch in Eisengefäßen transportieren, weil sich eine Schutzschicht aus $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ bildet. Konz. H_2SO_4 , vor allem heiße, konz. H_2SO_4 , ist ein **kräftiges Oxidationsmittel** und kann z.B. Kohlenstoff zu CO_2 oxidieren.

In wässriger Lösung ist H_2SO_4 eine sehr **starke zweiwertige Säure**. Diese bildet neutrale Salze (Sulfate), *Beispiel:* Na_2SO_4 , und saure Salze (Hydrosulfate), *Beispiel:* NaHSO_4 . Fast alle Sulfate sind wasserlöslich. Bekannte Ausnahmen sind BaSO_4 und PbSO_4 .

Verwendung: Die Hauptmenge der Schwefelsäure wird zur Herstellung künstlicher Düngemittel, z.B. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, verbraucht. Sie wird weiter benutzt zur Herstellung von Farbstoffen, Permanentweiß (BaSO_4), zur Herstellung von Orthophosphorsäure H_3PO_4 , von HCl , zusammen mit HNO_3 als Nitriersäure zur Herstellung von Nitrocellulose, Nitrobenzol und von Sprengstoffen wie Trinitrotoluol

(TNT). Ferner als Akkumulatorensäure und als Reagenz im Labor, zum Trocknen von Substanzen und Gasen im Exsikkator und Gaswasserflaschen, Abspalten von Wasser aus chem. Verbindungen usw.

Molekülstruktur s. Tabelle 14.

Tabelle 14. Schwefelsäuren

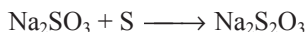
$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O}^- \\ \\ \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ ^- \text{O} - \text{S} - \text{O}^- \\ \\ \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{Cl} \\ \\ \text{IOI} \end{array}$
Schwefelsäure	Hydrosulfat - Ion	Sulfat - Ion	Chlorsulfonsäure
$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{IOI} \end{array}$		
Thioschwefelsäure	Schweflige Säure		
$\begin{array}{c} \text{IOI} \quad \text{IOI} \\ \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{IOI} \quad \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \quad \text{IOI} \\ \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{IOI} \quad \text{IOI} \end{array}$		
Dischwefelsäure	Dithionige Säure		
$\begin{array}{c} \text{IOI} \\ \\ \text{H} - \text{O} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \\ \text{IOI} \end{array}$			
Peroxomonoschwefelsäure			
$\begin{array}{c} \text{IOI} \quad \text{IOI} \\ \quad \\ \text{H} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{O} - \text{S} - \text{O} - \text{H} \\ \quad \\ \text{IOI} \quad \text{IOI} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{IOI} \quad \text{IOI} \\ \quad \\ ^- \text{O} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{O}^- \\ \quad \\ \text{IOI} \quad \text{IOI} \end{array}$		
Peroxodischwefelsäure	Tetrathionat - Ion		

Beachte: Im SO_4^{2-} -Ion sitzt das S-Atom in einem Tetraeder. Die S-O-Abstände sind gleich; die p_π - d_π -Bindungen sind demzufolge delokalisiert.

$H_2S_2O_4$, Dithionige Säure ist nicht isolierbar. Ihre Salze, die Dithionite, entstehen durch Reduktion von Hydrogensulfit-Lösungen mit Natriumamalgam, Zinkstaub oder elektrolytisch. $Na_2S_2O_4$ ist ein vielbenutztes Reduktionsmittel.

Molekülstruktur s. Tabelle 14.

$H_2S_2O_3$, Thioschwefelsäure kommt nur in ihren Salzen vor, z.B. $Na_2S_2O_3$, Natriumthiosulfat. Es entsteht beim Kochen von Na_2SO_3 -Lösung mit Schwefel:

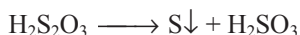


Das $S_2O_3^{2-}$ -Anion reduziert Iod zu Iodid, wobei sich das Tetrathionat-Ion bildet:



Diese Reaktion findet Anwendung bei der Iod-Bestimmung in der analytischen Chemie (Iodometrie). Chlor wird zu Chlorid reduziert, aus $S_2O_3^{2-}$ entsteht dabei SO_4^{2-} (Antichlor). Da $Na_2S_2O_3$ Silberhalogenide unter Komplexbildung löst $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$, wird es als Fixiersalz in der Photographie benutzt (s. S. 175).

Aus Thiosulfaten entsteht mit Säuren die unbeständige Thioschwefelsäure, die in schweflige Säure und Schwefel zerfällt:

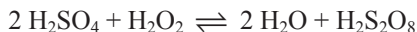


Anmerkung: Die Silbe „Thio“ bezeichnet allgemein den Ersatz von einem Sauerstoffatom durch ein Schwefelatom.

H_2SO_5 , Peroxomonoschwefelsäure, Carosche Säure entsteht als Zwischenstufe bei der Hydrolyse von $H_2S_2O_8$, Peroxodischwefelsäure. Sie bildet sich auch aus konz. H_2SO_4 und H_2O_2 . In wasserfreier Form ist sie stark hygroskopisch, Schmp. 45 °C. Sie ist ein starkes Oxidationsmittel und zersetzt sich mit Wasser in H_2SO_4 und H_2O_2 .

Molekülstruktur s. Tabelle 14.

$H_2S_2O_8$, Peroxodischwefelsäure entsteht durch anodische Oxidation von H_2SO_4 oder aus H_2SO_4 und H_2O_2 . Sie hat einen Schmp. von 65 °C, ist äußerst hygroskopisch und zersetzt sich über H_2SO_5 als Zwischenstufe in H_2SO_4 und H_2O_2 .



Die Salze, Peroxodisulfate, sind kräftige Oxidationsmittel. Sie entstehen durch anodische Oxidation von Sulfaten.

Molekülstruktur s. Tabelle 14.

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

Von den zahlreichen Substanzen mit S–N-Bindungen beanspruchen die cyclischen Verbindungen das größte Interesse. Am bekanntesten ist das **Tetraschwefeltetranitrid**, S_4N_4 . Es entsteht auf vielen Wegen. Eine häufig benutzte Herstellungsmethode beruht auf der Umsetzung von S_2Cl_2 mit Ammoniak. Bei dieser Reaktion entstehen auch $S_4N_3^+Cl^-$, $S_7(NH)$ und $S_6(NH)_2$.

Die Struktur von S_4N_4 lässt sich als ein **achtgliedriges** „Käfigsystem“ charakterisieren (Abb. 47). S_7NH , $S_6(NH)_2$ und das durch Reduktion von S_4N_4 zugängliche $S_4(NH)_4$ leiten sich formal von elementarem Schwefel dadurch ab, dass S-Atome im S_8 -Ring durch NH-Gruppen ersetzt sind (Abb. 49). Das $S_4N_3^+$ -Kation ist ein ebenes, **siebengliedriges** Ringsystem mit einer S–S-Bindung (Abb. 48). Das **sechsgliedrige** Ringsystem des $S_3N_3Cl_3$ entsteht durch Chlorieren von S_4N_4 (Abb. 50). Oxidation von S_4N_4 mit $SOCl_2$ bei Anwesenheit von $AlCl_3$ liefert $S_5N_5^+AlCl_4^-$. Das Kation ist ein azulenförmiges, **zehngliedriges** Ringsystem (Abb. 51). Ein Ringsystem mit unterschiedlich langen S–N-Bindungsabständen ist das $S_4N_4F_4$. Man erhält es durch Fluorieren von S_4N_4 mit AgF_2 .

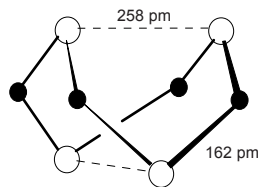


Abb. 47. Struktur von S_4N_4 . Der Abstand von 258 pm spricht für eine schwache S–S-Bindung. *Beachte:* Im As_4S_4 (Realgar) tauschen die S-Atome mit den N-Atomen den Platz

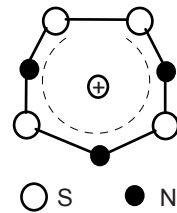


Abb. 48. Struktur von $S_4N_3^+$

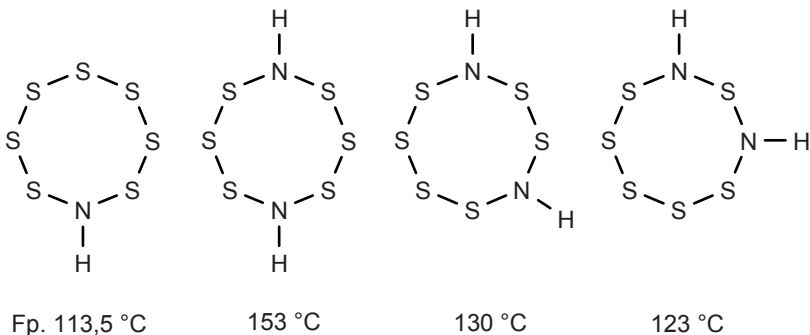
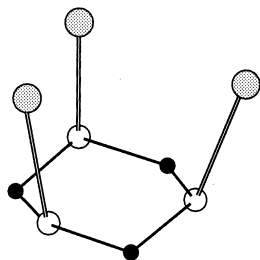
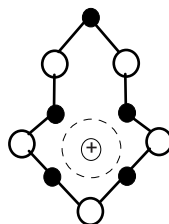
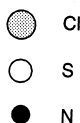


Abb. 49. Die Schwefelimide S_7NH , $S_6(NH)_2$

Abb. 50. Struktur von $S_3N_3Cl_3$ Abb. 51 Struktur von $S_5N_5^+$

S_2N_2 , **Dischwefeldinitrid**, entsteht als explosive, kristalline, farblose Substanz beim Durchleiten von S_4N_4 -Dampf durch Silberwolle. Es ist nahezu quadratisch gebaut.

$(SN)_x$, **Polythiazyl**, entsteht durch Erhitzen von S_2N_2 oder besser durch Erhitzen von S_4N_4 auf ca. 70°C und Kondensieren des Dampfes auf Glasflächen bei $10 - 30^\circ\text{C}$. Es ist ein goldglänzender, diamagnetischer Feststoff, ein eindimensionaler elektrischer Leiter und bei $0,26\text{ K}$ ein Supraleiter. $(SN)_x$ bildet zickzackförmige SN-Ketten.

$S_3N_2^{2+}$, **1,3,4,2,5-Trithiazolium-Kation** ist ein fünfgliedriges Ringsystem \overline{SNSNS}^{2+} (AsF_6^-)₂ mit 6 π -Elektronen.

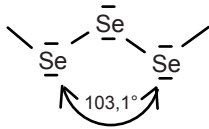
Selen (Se)

Geschichte: Selen (griech. σελήνη Selen „Mond“) wurde 1817 von *Jöns Jakob Berzelius* im Bleikammerschlamm einer Schwefelsäurefabrik entdeckt, der neben Selen auch Tellur enthielt.

Vorkommen und Gewinnung: Es ist vor allem im Flugstaub der Röstgase von Schwefelerzen von Silber und Gold enthalten. Durch Erwärmen mit konz. HNO_3 erhält man SeO_2 . Dieses lässt sich durch Reduktion mit z.B. SO_2 in Selen überführen:



Eigenschaften: Selen bildet wie Schwefel mehrere Modifikationen. Die Molekülkristalle enthalten Se_8 -Ringe. Stabil ist **graues, metallähnliches Selen**. Sein Gitter besteht aus unendlichen, spiraligen Ketten, die sich um parallele Achsen des Kristallgitters winden:



Graues Selen ist ein Halbleiter. Die elektrische Leitfähigkeit lässt sich durch Licht erhöhen. Verwendung findet es in Gleichrichtern und Photoelementen.

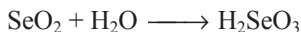
Selen wird zu den lebenswichtigen Spurenelementen gerechnet.

Die löslichen Selenite SeO_3^{2-} und Selenate SeO_4^{2-} sind giftig.

Selen-Verbindungen

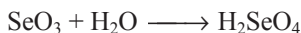
H_2Se , Selenwasserstoff entsteht als endotherme Verbindung bei ca. 400 °C aus den Elementen. $\Delta H = +30 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Die gasförmige Substanz ist giftig und „riecht nach faulem Rettich“.

SeO_2 , Selendioxid bildet sich beim Verbrennen von Selen als farbloses, sublimierbares Pulver mit Kettenstruktur.



H_2SeO_3 , Selenige Säure ist eine schwache, zweiwertige Säure. Sie lässt sich kristallin isolieren.

SeO_3 , Selentrioxid (aus H_2SeO_4 mit P_4O_{10} bei 150 °C), ist ein starkes Oxidationsmittel.



H_2SeO_4 , Selensäure (Schmp. 57 °C) entsteht in Form ihrer Salze durch Oxidation von Seleniten oder durch Schmelzen von Selen mit KNO_3 . Sie ist eine schwächere Säure, aber ein stärkeres Oxidationsmittel als H_2SO_4 .

Tellur (Te)

Tellur wurde 1782 von *Franz Joseph Müller von Reichenstein* in goldhaltigen Erzen aufgefunden und von *Martin Heinrich Klaproth* charakterisiert und nach der Erde (lat. tellus) benannt.

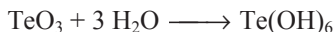
Vorkommen und **Gewinnung**: Es findet sich als Cu_2Te , Ag_2Te , Au_2Te im Anodenschlamm bei der elektrolytischen Kupfer-Raffination. Aus wässrigen Lösungen von Telluriten erhält man durch Reduktion (mit SO_2) ein braunes amorphes Pulver. Nach dem Schmelzen ist es silberweiß und metallisch.

„Metallisches“ Tellur hat die gleiche Struktur wie graues Selen.

Tellur-Verbindungen

TeO_2 , Tellurdioxid, entsteht beim Verbrennen von Tellur als nichtflüchtiger, farbloser Feststoff (verzerrte Rutil-Struktur). In Wasser ist es fast unlöslich. Mit starken Basen entstehen **Tellurite**: TeO_3^{2-} . H_2TeO_3 ist in Substanz nicht bekannt.

TeO_3 , Tellurtrioxid, bildet sich beim Entwässern von $\text{Te}(\text{OH})_6$ als orangefarbener Feststoff.

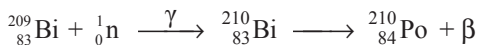


$\text{Te}(\text{OH})_6$, Tellursäure (Orthotellursäure) entsteht durch Oxidation von Te oder TeO_2 mit Na_2O_2 , CrO_3 u.a. Die Hexahydroxoverbindung ist eine sehr schwache Säure. Es gibt Salze (Tellurate) verschiedener Zusammensetzung; sie enthalten alle TeO_6 -Oktaeder: $\text{K}[\text{TeO}(\text{OH})_5]$, $\text{Ag}_2[\text{TeO}_2(\text{OH})_4]$, Ag_6TeO_6 usw. Bei der kristallinen $\text{Te}(\text{OH})_6$ sind die Oktaeder über Wasserstoffbrücken verknüpft.

Polonium (Po)

Geschichte: Polonium wurde 1898 vom Ehepaar *Pierre* und *Marie Curie* entdeckt. Zu Ehren von Marie Curies Heimat Polen nannten sie es Polonium. Für die Entdeckung und Beschreibung von Polonium (zusammen mit Radium) erhielt *Marie Curie* 1911 den Nobelpreis für Chemie.

Herstellung: Heutzutage erfolgt die Herstellung von Polonium im Kernreaktor durch Neutronenbeschuss von Bismut:



Die Halbwertszeit $t_{1/2}$ für den Betazerfall von ${}^{210}\text{Bi}$ liegt bei 5,01 Tagen. Durch Destillation werden die beiden Elemente anschließend getrennt (Siedepunkt von Polonium: 962 °C; Siedepunkt von Bismut: 1564 °C). Eine andere Methode ist die Extraktion mit Hydroxidschmelzen bei Temperaturen um 400 °C. Die Weltjahresproduktion beträgt ca. 100 g.

Eigenschaften: Polonium ist ein radioaktives chemisches Element. Es ist ein silberweiß glänzendes Metall. Als einziges Metall weist die α -Modifikation eine kubisch-primitive Kristallstruktur auf. Dabei sind nur die Ecken eines Würfels mit Polonium-Atomen besetzt. Diese Kristallstruktur findet man sonst nur noch bei den Hochdruckmodifikationen von Phosphor und Antimon.

Die chemischen Eigenschaften sind vergleichbar mit denen seines linken Perioden-Nachbarn Bismut. Es ist metallisch leitend und steht bezüglich seiner Edelheit zwischen Rhodium und Silber.

Polonium löst sich in Säuren wie Salzsäure, Schwefelsäure und Salpetersäure unter Bildung des rosaroten Po^{2+} -Ions. Po^{2+} -Ionen in wässrigen Lösungen werden

langsam zu gelben Po^{4+} -Ionen oxidiert, da durch die Alphastrahlung des Poloniums im Wasser oxidierende Verbindungen gebildet werden.

VII. Hauptgruppe Halogene (F, Cl, Br, I, At)

Die Halogene (Salzbildner) bilden die VII. Hauptgruppe des PSE. **Alle Elemente haben ein Elektron weniger als das jeweils folgende Edelgas.** Um die Edelgaskonfiguration zu erreichen, versuchen die Halogenatome ein Elektron aufzunehmen. Erfolgt die Übernahme vollständig, dann entstehen die Halogenid-Ionen F^- , Cl^- , Br^- , I^- . Sie können aber auch in einer Elektronenpaarbindung einen mehr oder weniger großen Anteil an einem Elektron erhalten, das von einem Bindungspartner stammt. Aus diesem Grunde bilden alle Halogene zweiatomige Moleküle und sind Nichtmetalle: $|\ddot{F}\cdot + e^- \longrightarrow |\ddot{F}|^-$, z.B. Na^+F^- ; $|\ddot{F}\cdot + \ddot{F}\cdot| \longrightarrow |\ddot{F}-\ddot{F}|$, F_2 . Der Nichtmetallcharakter nimmt vom Fluor zum Astat hin ab. At ist radioaktiv; stabilstes Isotop ist ^{210}At mit $t_{1/2} = 8,3$ h. Beim Iod deutet der metallische Glanz bereits metallische Eigenschaften an.

Fluor ist das elektronegativste aller Elemente (EN = 4) und ein sehr starkes Oxidationsmittel. Wie aus einem Vergleich der Redoxpotenziale in Tabelle 15 hervorgeht, nimmt die Oxidationskraft vom Fluor zum Iod hin stark ab.

Fluor hat in allen seinen Verbindungen die Oxidationszahl -1. Die anderen Halogene können in Verbindungen mit den elektronegativeren Elementen Fluor und Sauerstoff auch positive Oxidationszahlen aufweisen: Bei ihnen sind Oxidationszahlen von -1 bis +7 möglich.

Die Halogene kommen wegen ihrer hohen Reaktivität in der Natur nicht elementar vor.

Die einfach-negativen Ionen F^- , Cl^- , Br^- und I^- sind am beständigsten.

Die Reaktionsfähigkeit nimmt ab in der Reihenfolge: $F \rightarrow Cl \rightarrow Br \rightarrow I$.

Die *Herstellung* der Halogene erfolgt durch Oxidation der Ionen meist elektrolytisch an einer Anode. Außer bei Fluor gelingt dies auch durch chemische Oxidationsmittel, speziell durch die im PSE jeweils darüber stehenden Halogene.

Mit Ausnahme von Fluor bilden die Halogene mit Sauerstoff unbeständige *Oxide* (Säureanhydride). Mit Wasser ergeben die Oxide Sauerstoffsäuren. In Folge des großen Radius von Iod sind seine Sauerstoffsäuren am stabilsten.

Die Stabilität der Halogenwasserstoffsäuren nimmt entsprechend der Oxidationszahl des Halogens ab:

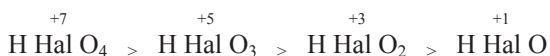
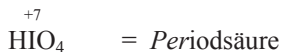
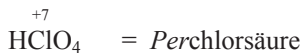


Tabelle 15. Eigenschaften der Halogene

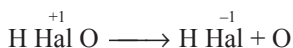
Element	Fluor	Chlor	Brom	Iod	Astat
Elektronenkonfiguration	[He]2s ² 2p ⁵	[Ne]3s ² 3p ⁵	[Ar]3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵	[Kr]4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵
Schmp. [°C]	-219,62	-100,98	-7,2	113,5	302
Sdp. [°C]	-188,14	-34,6	58,78	184,35	335
Ionisierungsenergie [kJ/mol]	1680	1260	1140	1010	
Kovalenter Atomradius [pm]	64	99	111	128	
Ionenradius [pm]	133	181	196	219	
Elektronegativität	4,0	3,0	2,8	2,5	
Dissoziationsenergie des X ₂ -Moleküls [kJ/mol]	157,8	238,2	189,2	148,2	
Normalpotenzial [V] X ⁻ /X ₂ (in saurem Milieu)	+3,06 ^a	+1,36	+1,06	+0,53	
Allgemeine Reaktionsfähigkeit	→	→	→	→	nimmt ab
Affinität zu elektropositiven Elementen	→	→	→	→	nimmt ab
Affinität zu elektronegativen Elementen	→	→	→	→	nimmt zu

^aHF · aq steht im Gleichgewicht mit ½ F₂ + H⁺ + e⁻

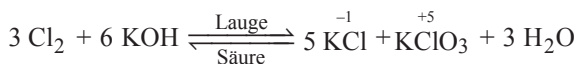
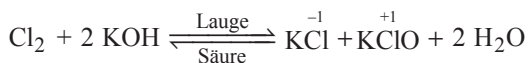
Die Sauerstoffsäuren der Halogene mit der Oxidationszahl +7 H Hal O_4 wie die der VII. Nebengruppe haben die Bezeichnung:



Die Säuren mit der Oxidationszahl +1, hypochlorige, hypobromige und hypoiodige Säure sind sehr ungeständig und starke Oxidationsmittel:



Eine typische Reaktion für die Halogene Chlor, Brom und Iod ist die umkehrbare Disproportionierung der Elemente beim Einleiten bzw. Eintragen in wässrige Laugen:



Fluor

Geschichte: Fluor wurde von vielen Forschern systematisch gesucht. Hauptproblem war seine besondere Reaktivität.

Erst 1886 gelang *Henri Moissan* die Herstellung durch Elektrolyse von in wasserfreiem, verflüssigtem Fluorwasserstoff gelöstem Kaliumfluorid in einem Reaktionsgefäß aus Platin.

Der Name wurde von der in der Natur vorkommenden Calciumverbindung, dem Flussspat (CaF_2) abgeleitet, der bei metallurgischen Prozessen als Flussmittel dient (lat. fluor „Fluss“).

Vorkommen: als CaF_2 (Flussspat, Fluorit), Na_3AlF_6 (Kryolith), $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F} \equiv 3 \text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ (Apatit).

Herstellung: Fluor kann nur durch anodische Oxidation von Fluorid-Ionen erhalten werden: Man elektrolysiert wasserfreien Fluorwasserstoff oder eine Lösung von Kaliumfluorid KF in wasserfreiem HF. Als **Anode** dient Nickel oder Kohle, als **Kathode** Eisen, Stahl oder Kupfer. Die Badspannung beträgt ca. 10 V.

In dem Elektrolysegefäß muss der Kathodenraum vom Anodenraum getrennt sein, um eine explosionsartige Reaktion von H_2 mit F_2 zu HF zu vermeiden. Geeignete

Reaktionsgefäße für Fluor bestehen aus Cu, Ni, Monelmetall (Ni/Cu), PTFE (Polytetrafluorethylen, Teflon).

Zum MO-Energiediagramm s. S. 138.

Besetzung für F_2 : $(\sigma_s^b)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_x^b)^2(\pi_{y,z}^b)^4(\pi_{y,z}^*)^4$.

Eigenschaften: Fluor ist ein schwach gelbliches, stechend riechendes Gas. Es ist stark ätzend und sehr giftig. Fluor ist das reaktionsfähigste aller Elemente und ein sehr starkes Oxidationsmittel. Mit Metallen wie Fe, Al, Ni oder Legierungen wie Messing, Bronze, Monelmetall (Ni/Cu) bildet es Metallfluoridschichten, wodurch das darunterliegende Metall geschützt ist (Passivierung). Verbindungen von Fluor mit Metallen heißen Fluoride.

Fluor reagiert heftig mit Wasser:

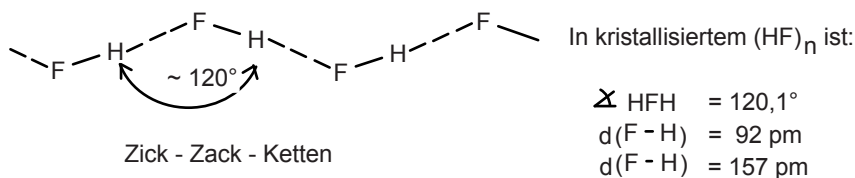


Fluor-Verbindungen

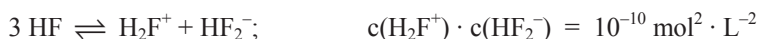
HF, Fluorwasserstoff, entsteht aus den Elementen oder aus CaF_2 und H_2SO_4 in Reaktionsgefäßen aus Platin, Blei oder Teflon $(C_2F_4)_x$.

Eigenschaften: HF ist eine farblose, an der Luft stark rauchende, leichtbewegliche Flüssigkeit (Sdp. $19,5^\circ C$, Schmp. $-83^\circ C$). HF riecht stechend und ist sehr giftig.

Das monomere HF-Molekül liegt erst ab $90^\circ C$ vor. Bei Temperaturen unterhalb $90^\circ C$ assoziieren HF-Moleküle über Wasserstoffbrücken zu $(HF)_n$ ($n = 2-8$). Dieser Vorgang macht sich auch in den physikalischen Daten wie Schmp., Sdp. und der Dichte bemerkbar. Bei $20^\circ C$ entspricht die mittlere Molekülmasse $(HF)_3$ -Einheiten.



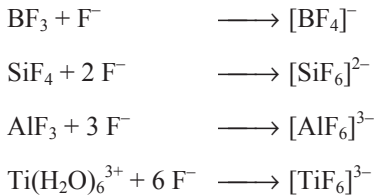
Flüssiger Fluorwasserstoff ist ein wasserfreies Lösemittel für viele Substanzen:



Die wässrige HF-Lösung heißt **Fluorwasserstoffsäure** (Flusssäure). Sie ist eine mäßig starke Säure (Dissoziation bis ca. 10 %). Sie ätzt Glas unter Bildung von SiF_4 und löst viele Metalle unter H_2 -Entwicklung und Bildung von Fluoriden: $M(I)^+F^-$ usw. Die Metallfluoride besitzen **Salzcharakter**. Die meisten von ihnen

sind wasserlöslich. Schwerlöslich sind LiF , PbF_2 , CuF_2 . Unlöslich sind u.a. die Erdalkalifluoride. Einige Fluoride können HF -Moleküle anlagern wie z.B. KF : Aus wasserfreiem flüssigen Fluorwasserstoff kann man u.a. folgende Substanzen isolieren: $\text{KF} \cdot \text{HF}$, $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ (Schmp. 80°C), $\text{KF} \cdot 3 \text{HF}$ usw. Sie leiten sich von $(\text{HF})_n$ durch Ersatz von einem H^+ durch K^+ ab und lassen sich demnach schreiben als K^+HF_2^- usw.

Zahlreiche Metall- und Nichtmetall-Fluoride bilden mit Alkalifluoriden oft sehr stabile Fluoro-Komplexe. *Beispiele:*



Fluor-Sauerstoff-Verbindungen

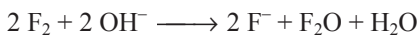
Beachte: Von Fluor sind außer HOF keine Sauerstoffsäuren bekannt.

HOF, Hypofluorige Säure entsteht beim Überleiten von F_2 -Gas bei niedrigem Druck über Eis (im Gemisch mit HF , O_2 , F_2O). Sie lässt sich als weiße Substanz ausfrieren (Schmp. -117°C). Bei Zimmertemperatur zerfällt sie nach:



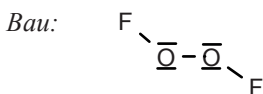
Organische Derivate ROF sind bekannt.

F₂O, Sauerstoffdifluorid entsteht beim Einleiten von Fluor-Gas in eine wässrige NaOH - oder KOH -Lösung:



Das durch eine Disproportionierungsreaktion entstandene F_2O ist das Anhydrid der unbeständigen Hypofluorigen Säure HOF . *Eigenschaften:* F_2O ist ein farbloses, sehr giftiges Gas und weniger reaktionsfähig als F_2 . Sein Bau ist gewinkelt mit $\angle \text{F}-\text{O}-\text{F} = 101,5^\circ$.

F₂O₂, Disauerstoffdifluorid entsteht durch Einwirkung einer elektrischen Glimmentladung auf ein Gemisch aus gleichen Teilen F_2 und O_2 in einem mit flüssiger Luft gekühlten Gefäß als orangegelber Beschlag. Beim Schmp. $= -163,5^\circ\text{C}$ bildet es eine orangefarbene Flüssigkeit, welche bei -57°C in die Elemente zerfällt. F_2O_2 ist ein starkes Oxidations- und Fluorierungsmittel.



Die Substanzen SF₄, SF₆, NF₃, BF₃, PF₃, CF₄ und H₂SiF₆ werden als Verbindungen der Elemente S, N, B, P, C und Si beschrieben.

Chlor (Cl)

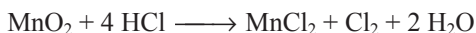
Geschichte: Als erstes unter den Halogenen wurde Chlor 1774 von *C. W. Scheele* in freiem Zustand hergestellt. Er oxidierte Salzsäure mit Braunstein (MnO₂). Nach zahlreichen Experimenten von *J. L. Gay-Lussac*, *L. J. Thenard* und *H. Davy* erkannte letzterer 1810 das gelb-grüne Gas als Element an. Der Name Chlor (griech. χλωρός chlōrós „hellgrün, frisch“) stammt von *Gay-Lussac*.

Vorkommen: als NaCl (Steinsalz, Kochsalz), KCl (Sylvin), KCl · MgCl₂ · 6 H₂O (Carnallit), KCl · MgSO₄ (Kainit).

Herstellung:

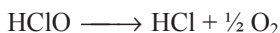
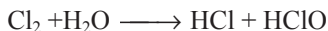
(1.) Großtechnisch durch Elektrolyse von Kochsalzlösung (**Chloralkali-Elektrolyse**).

(2.) Durch Oxidation von Chlorwasserstoff mit Luft oder MnO₂:



Eigenschaften: gelbgrünes, giftiges Gas (Lungengift) von stechendem, hustenreizendem Geruch, nicht brennbar (Sdp. -34,06 °C, Schmp. -101 °C). Chlor ist 2½mal schwerer als Luft. Chlor löst sich gut in Wasser (= Chlorwasser). Es verbindet sich direkt mit fast allen Elementen zu Chloriden. Ausnahmen sind die Edelgase, O₂, N₂ und Kohlenstoff. Absolut trockenes Chlor ist reaktionsträger als feuchtes Chlor und greift z.B. weder Kupfer noch Eisen an.

Auf seiner Giftwirkung beruht seine Verwendung zur Entkeimung von Trinkwasser



Zusammen mit Feuchtigkeit zerstört es Farbstoffe („Chlorbleiche“ z.B. von Papier).

Chlor-Verbindungen

Beispiele für die Bildung von Chloriden:



Die letztgenannte Reaktion ist bekannt als *Chlorknallgas-Reaktion*, weil sie bei Bestrahlung explosionsartig abläuft (Radikal-Kettenreaktion), s. Bd. I.

In den positiven Oxidationsstufen bildet Chlor einbasige Säuren. Ihre Beständigkeit nimmt von der Chlor(I)-säure bis zur Chlor(VII)-säure zu. Ihre Stärke als Oxidationsmittel nimmt ab.

HCl, Chlorwasserstoff.

Herstellung:

(1.) in einer „gezähmten“ Knallgasreaktion aus den Elementen. Man benutzt hierzu einen Quarzbrenner.

(2.) aus NaCl mit Schwefelsäure:



(3.) HCl fällt auch oft als Nebenprodukt bei der Chlorierung organischer Verbindungen an.

Eigenschaften: farbloses, stechend riechendes Gas. HCl ist gut löslich in Wasser.

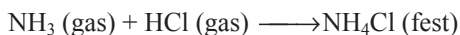
Bei Zimmertemperatur löst 1 Liter Wasser etwa 450 Liter, 700 Gramm oder 20 mol HCl-Gas.

Die Salze der Salzsäure, die *Chloride* bilden farblose Kristalle, sofern das Metallion nicht die Färbung verursacht. Die Chloride fast aller Metalle sind in Wasser gut löslich. Eine Ausnahme bilden AgCl und Hg(I)-Chlorid. Das schwer lösliche PbCl₂ ist in heißem Wasser relativ gut löslich.

Die Lösung heißt Salzsäure (Chlorwasserstoffsäure). Die Salzsäure ist fast vollständig dissoziiert und damit eine *sehr starke Säure*. **Konzentrierte Salzsäure ist 38 %ig.**

Aus konzentrierter Salzsäure entweicht Chlorwasserstoffgas. Dieses bildet mit dem Wasserdampf der Luft Nebel von Salzsäuretröpfchen = **rauchende Salzsäure**.

Mit Ammoniak, NH₃ bildet sich ein Rauch von Ammoniumchlorid:



Bei der Salzsäure besteht ein zufälliger zahlenmäßiger Zusammenhang zwischen Dichte und Prozentgehalt. Verdoppelt man die Stellen hinter dem Komma, so bekommt man den %-Gehalt.

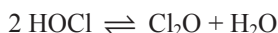
Dichte:	1,06	1,125	1,19
Prozentgehalt:	12	25	38

Sauerstoffsäuren von Chlor

HOCl, Hypochlorige Säure bildet sich beim Einleiten von Cl_2 in Wasser:



Das Gleichgewicht der Reaktion liegt jedoch auf der linken Seite. Durch Abfangen von HCl durch Quecksilberoxid HgO (Bildung von $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{HgO}$) erhält man Lösungen mit einem HOCl-Gehalt von über 20 %. HOCl ist nur in wässriger Lösung einige Zeit beständig. Beim Versuch, die wasserfreie Säure zu isolieren, bildet sich Cl_2O :



HOCl ist ein **starkes Oxidationsmittel** ($E^0_{\text{HOCl/Cl}^-} = +1,5 \text{ V}$) und eine sehr schwache Säure. Chlor hat in dieser Säure die formale Oxidationsstufe +1.

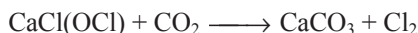
Die Salze der Sauerstoffsäuren sind wesentlich stabiler als die jeweiligen freien Säuren.

Salze der Hypochlorigen Säure:

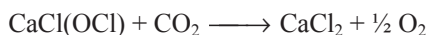
Wichtige Salze sind NaOCl (Natriumhypochlorit), $\text{CaCl}(\text{OCl})$ (Chlorkalk) und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$ (Calciumhypochlorit). Sie entstehen durch Einleiten von Cl_2 in die entsprechenden starken Basen, z.B.:



Leitet man Chlor über gelöschten Kalk $\text{Ca}(\text{OH})_2$, erhält man Chlorkalk. Dieser ist eine Verbindung von CaCl_2 und $\text{Ca}(\text{OCl})_2$. Der Chlorkalk des Handels enthält noch nicht umgesetztes $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Er soll mindestens 25 % wirksames Chlor enthalten. Jede Säure oder auch CO_2 setzen Chlor frei.



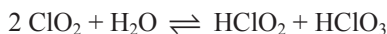
Zersetzung erfolgt auch in der Wärme und im Licht:



Als Ersatzstoff wird häufig Chloramin verwendet.

Hypochloritlösungen finden Verwendung als Bleich- und Desinfektionsmittel und zur Herstellung von Hydrazin (*Raschig-Synthese*).

HClO₂, Chlorige Säure entsteht beim Einleiten von ClO_2 in Wasser gemäß:

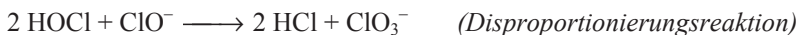


Sie ist instabil. Ihre Salze, die Chlorite, werden durch Einleiten von ClO_2 in Alkalilaugen erhalten:



Chloratfrei entstehen sie durch Zugabe von Wasserstoffperoxid H_2O_2 . Die stark oxidierenden Lösungen der Chlorite finden zum Bleichen Verwendung. Das eigentlich oxidierende Agens ist ClO_2 , das mit Säuren entsteht. Festes NaClO_2 bildet mit oxidablen Stoffen explosive Gemische. AgClO_2 sowie $\text{Pb}(\text{ClO}_2)_2$ explodieren durch Schlag und Erwärmen. In HClO_2 und ihren Salzen hat das Chloratom die formale Oxidationsstufe +3. Das ClO_2^- -Ion ist gewinkelt gebaut.

HClO_3 , Chlorsäure entsteht in Form ihrer Salze, der Chlorate, u.a. beim Ansäuern der entsprechenden Hypochlorite. Die freigesetzte Hypochlorige Säure oxidiert dabei ihr eigenes Salz zum Chlorat:



Technisch gewinnt man NaClO_3 durch Elektrolyse einer heißen NaCl -Lösung. $\text{Ca}(\text{ClO}_3)_2$ bildet sich beim Einleiten von Chlor in eine heiße Lösung von $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (Kalkmilch). Zur Herstellung der freien Säure eignet sich vorteilhaft die Zersetzung von $\text{Ba}(\text{ClO}_3)_2$ mit H_2SO_4 .

HClO_3 lässt sich bis zu einem Gehalt von ca. 40 % konzentrieren. Diese Lösungen sind kräftige Oxidationsmittel: Sie oxidieren z.B. elementaren Schwefel zu Schwefeltrioxid SO_3 . In HClO_3 hat Chlor die formale Oxidationsstufe +5 (Abb. 52).

Feste Chlorate spalten beim Erhitzen O_2 ab und sind daher im Gemisch mit oxidierbaren Stoffen explosiv! Sie finden Verwendung z.B. mit Mg als Blitzlicht, für Oxidationen, in der Sprengtechnik, in der Medizin als Antiseptikum, ferner als Ausgangsstoffe zur Herstellung von Perchloraten.

Das ClO_3^- -Anion ist pyramidal gebaut.

HClO_4 , Perchlorsäure wird durch H_2SO_4 aus ihren Salzen, den Perchloraten, freigesetzt:

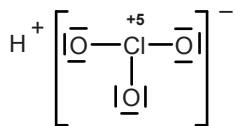


Abb. 52. Molekülstruktur von HClO_3

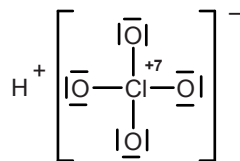


Abb. 53. Molekülstruktur von HClO_4

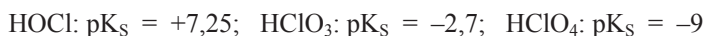
Sie entsteht auch durch **anodische Oxidation** von Cl_2 . Perchlorate erhält man durch Erhitzen von Chloraten, z.B.:



oder durch **anodische Oxidation**. Es sind oft gut kristallisierende Salze, welche in Wasser meist leicht löslich sind. Ausnahme: KClO_4 . In HClO_4 hat das Chloratom die formale Oxidationsstufe +7.

Reine HClO_4 ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit (Schmp. -112°C). Schon bei Zimmertemperatur wurde gelegentlich explosionsartige Zersetzung beobachtet, vor allem bei Kontakt mit oxidierbaren Stoffen. Verdünnte Lösungen sind wesentlich stabiler. **In Wasser ist HClO_4 eine der stärksten Säuren ($\text{pK}_\text{S} = -9!$)**. Die große Bereitschaft von HClO_4 , ein H^+ -Ion abzuspalten, liegt in ihrem Bau begründet. Während in dem Perchlorat-Anion ClO_4^- das Cl-Atom in der Mitte eines regulären Tetraeders liegt (energetisch günstiger Zustand), wird in der HClO_4 diese Symmetrie durch das kleine polarisierende H-Atom stark gestört (Abb. 53).

Es ist leicht einzusehen, dass die Säurestärke der Chlorsäuren mit abnehmender Symmetrie (Anzahl der Sauerstoffatome) abnimmt. Vgl. folgende Reihe:



Oxide des Chlors

Cl_2O , Dichloroxid entsteht

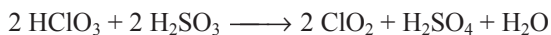
(1.) bei der Umsetzung von CCl_4 mit HOCl :



(2.) beim Überleiten von Cl_2 bei 0°C über feuchtes HgO ;

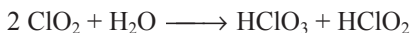
(3.) durch Eindampfen einer HOCl -Lösung. Das orangefarbene Gas kondensiert bei $1,9^\circ\text{C}$ zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Cl_2O ist das Anhydrid von HOCl und zerfällt bei Anwesenheit oxidabler Substanzen explosionsartig. Das Molekül ist gewinkelt gebaut: $\angle \text{Cl}-\text{O}-\text{Cl} = 110,8^\circ$.

ClO_2 , Chlordioxid entsteht durch Reduktion von HClO_3 . Bei der **technischen Herstellung** reduziert man NaClO_3 mit Schwefliger Säure H_2SO_3 :



Weitere Bildungsmöglichkeiten ergeben sich bei der Disproportionierung von HClO_3 , der Umsetzung von NaClO_3 mit konz. HCl , bei der Einwirkung von Cl_2 auf Chlorite oder der Reduktion von HClO_3 mit Oxalsäure ($\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$).

ClO_2 ist ein gelbes Gas, das sich durch Abkühlen zu einer rotbraunen Flüssigkeit kondensiert (Sdp. $9,7^\circ\text{C}$, Schmp. -59°C). **Die Substanz ist äußerst explosiv.** Als Pyridin-Addukt stabilisiert wird es in wässriger Lösung für Oxidationen und Chlorierungen verwendet. ClO_2 ist ein gemischtes Anhydrid. Beim Lösen in Wasser erfolgt sofort Disproportionierung:



Die Molekülstruktur von ClO_2 ist gewinkelt, $\angle \text{O}-\text{Cl}-\text{O} = 116,5^\circ$. Es hat eine ungerade Anzahl von Elektronen.

Cl_2O_3 , Dichlortrioxid bildet sich u.a. bei der Photolyse von ClO_2 . Der dunkelbraune Festkörper ist unterhalb -78°C stabil. Bei 0°C erfolgt explosionsartige Zersetzung.

Cl_2O_6 , Dichlorhexoxid ist als gemischtes Anhydrid von HClO_3 und HClO_4 aufzufassen. Es entsteht bei der Oxidation von ClO_2 mit Ozon O_3 . Die rotbraune Flüssigkeit (Schmp. $3,5^\circ\text{C}$) dissoziiert beim Erwärmen in ClO_3 , welches zu ClO_2 und O_2 zerfällt. Cl_2O_6 explodiert mit organischen Substanzen. In CCl_4 ist es löslich.

Cl_2O_7 , Dichlorheptoxid ist das Anhydrid von HClO_4 . Man erhält es beim Entwässern dieser Säure mit P_4O_{10} als eine farblose, ölige, explosive Flüssigkeit (Sdp. $81,5^\circ\text{C}$, Schmp. $-91,5^\circ\text{C}$). Bau: $\text{O}_3\text{ClOClO}_3$.

Brom (Br)

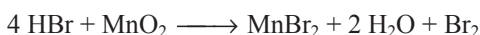
Geschichte: Brom (griech. βρῶμος „Gestank“) wurde 1826 von *Antoine-Jérôme Balard* in Mutterlaugen der Seesalzbereitung entdeckt und eingehend untersucht.

Vorkommen: Brom kommt in Form seiner Verbindungen meist zusammen mit den analogen Chloriden vor ($\text{Cl} : \text{Br} \approx 300 : 1$). Im Meerwasser bzw. in Salzlagern als NaBr , KBr und $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (Bromcarnallit).

Herstellung: Zur Herstellung kann man die unterschiedlichen Redoxpotenziale von Chlor und Brom ausnutzen: $E^0_{2\text{Cl}^-/\text{Cl}_2} = +1,36 \text{ V}$ und $E^0_{2\text{Br}^-/\text{Br}_2} = +1,07 \text{ V}$. Durch Einwirkung von Cl_2 auf Bromide wird elementares Brom freigesetzt:



Im Labormaßstab erhält man Brom auch mit der Reaktion:



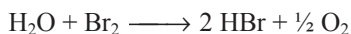
Oder durch freimachen von Brom mittels Chlor (aus Chloramin und Salzsäure und Ausschütteln mit Chloroform).



Eigenschaften: Brom ist bei Raumtemperatur eine gelbbraune, übelriechende Flüssigkeit. Es löst sich in Chloroform.

Brom und Quecksilber sind die einzigen bei Raumtemperatur flüssigen Elemente.

Brom ist weniger reaktionsfähig als Chlor. In wässriger Lösung (bis zu 3,5 %) reagiert es unter Lichteinwirkung:



Mit Kalium reagiert Brom explosionsartig unter Bildung von KBr.

Brom-Verbindungen

HBr, Bromwasserstoff ist ein farbloses Gas. Es reizt die Schleimhäute, raucht an der Luft und lässt sich durch Abkühlen verflüssigen. HBr ist leicht zu Br₂ oxidierbar:



Die wässrige Lösung von HBr heißt **Bromwasserstoffsäure**. Ihre Salze, die **Bromide**, sind meist wasserlöslich. Ausnahmen sind z.B. AgBr, Silberbromid und Hg₂Br₂, Quecksilber(I)-bromid.

KBr wirkt als Sedativum, Schlafmittel zentral beruhigend.

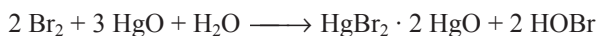
AgBr (Silberbromid, „Bromsilber“) wird in der Photographie als lichtempfindliche Schicht der Filme benutzt, s. S. 175.

Herstellung: Aus den Elementen mittels Katalysator (Platinschwamm, Aktivkohle) bei Temperaturen von ca. 200 °C oder aus Bromiden mit einer nichtoxidierenden Säure:



Es entsteht auch durch Einwirkung von Br₂ auf Wasserstoffverbindungen wie H₂S oder bei der Bromierung gesättigter organischer Kohlenwasserstoffe, z.B. Tetralin, C₁₀H₁₂.

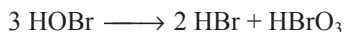
HOBr, Hypobromige Säure erhält man durch Schütteln von Bromwasser mit Quecksilberoxid:



Die Salze (Hypobromite) entstehen ebenfalls durch Disproportionierung aus Brom und den entsprechenden Laugen:



Bei Temperaturen oberhalb 0 °C disproportioniert HOBr:



Verwendung finden Hypobromitlösungen als Bleich- und Oxidationsmittel.

HBrO₂, Bromige Säure bildet sich in Form ihrer Salze (Bromite) aus Hypobromit durch Oxidation in alkalischem Medium:



Bromite sind gelbe Substanzen. NaBrO₂ findet bei der Textilveredlung Verwendung.

HBrO₃, Bromsäure erhält man aus Bromat und H₂SO₄. Ihre Salze, die Bromate, sind in ihren Eigenschaften den Chloraten ähnlich.

HBrO₄, Perbromsäure bildet sich in Form ihrer Salze aus alkalischen Bromatlösungen mit Fluor:



Die Säure gewinnt man aus den Salzen mit verd. H₂SO₄. Beim Erhitzen entsteht aus KBrO₄ (Kaliumperbromat) KBrO₃ (Kaliumbromat).

KBrO₃ ist ein Reagenz. Es dient als Urtitersubstanz (= gut wägbare Reinstsubstanzen, die sich zur Herstellung von Lösungen mit genau bekanntem Gehalt (Urtiterlösungen) eignen) zum Einstellen der Natriumthiosulfat-Maßlösung.

Br₂O, Dibromoxid ist das Anhydrid der hypobromigen Säure. Es ist nur bei Temperaturen < -40 °C stabil und ist aus Brom und HgO in Tetrachlorkohlenstoff oder aus BrO₂ erhältlich.

BrO₂, Bromdioxid entsteht z.B. durch Einwirkung einer Glimmentladung auf ein Gemisch von Brom und Sauerstoff. Die endotherme Substanz ist ein nur bei tiefen Temperaturen beständiger gelber Festkörper.

Iod (I)

Geschichte: Iod (Jod) wurde 1811 von dem Salpetersieder *Bernard Courtois* in der Asche von Strandpflanzen entdeckt. Die Asche benutzte er zur Sodaherstellung. 1813 wurde das Element von *Nicolas Clément-Désormes*, *J. L Gay-Lussac*

und *H. Davy* genau untersucht. Der Name Iod stammt von Gay-Lussac auf Grund seines violetten Dampfes (griech. ἰωειδής „veilchenfarbig“).

Vorkommen: im Meerwasser und manchen Mineralquellen, als NaIO_3 im Chilesalpeter, angereichert in einigen Algen, Tangen, Korallen, in der Schilddrüse etc.

Herstellung:

(1.) Durch Oxidation von Iodwasserstoff HI mit MnO_2 .

(2.) Durch Oxidation von NaI mit Chlor:



(3.) Aus der Mutterlauge des Chilesalpeters (NaNO_3) durch Reduktion des darin enthaltenen NaIO_3 mit SO_2 :



Die Reinigung kann durch Sublimation erfolgen.

Eigenschaften: Metallisch glänzende, grauschwarze Blättchen oder rhombische Tafeln. Die Schmelze ist braun und der Iod-Dampf violett. Iod ist schon bei Zimmertemperatur merklich flüchtig. Es bildet ein Schichtengitter.

Wegen seines hohen Dampfdrucks ist festes Iod bei vorsichtigem Erhitzen sublimierbar.

Löslichkeit: In Wasser ist Iod nur sehr wenig löslich. Sehr gut löst es sich mit dunkelbrauner Farbe in einer wässrigen Lösung von Kaliumjodid, KI, oder Iodwasserstoff, HI, unter Bildung von Additionsverbindungen wie $\text{KI} \cdot \text{I}_2 = \text{K}^+ \text{I}_3^-$ oder HI_3 . In organischen Lösemitteln wie Alkohol, Ether, Aceton ist Iod sehr leicht löslich mit brauner Farbe. In Benzol, Toluol usw. löst es sich mit roter Farbe, und in CS_2 , CHCl_3 , CCl_4 ist die Lösung violett gefärbt. Eine 2,5–10 %ige alkoholische Lösung heißt Iodtinktur.

Die violetten Lösungen enthalten I_2 -Moleküle, die braunen Lösungen „Ladungsübertragungskomplexe“ (charge transfer-Komplexe) $\text{I} + |\text{D} \leftrightarrow \text{I}_2^- \cdots \text{D}^+$. D ist ein Elektronenpaardonor wie O oder N.

Iod zeigt nur eine geringe Affinität zum Wasserstoff. So zerfällt Iodwasserstoff, HI, beim Erwärmen in die Elemente. Bei höherer Temperatur reagiert Iod z.B. direkt mit Phosphor, Eisen, Quecksilber.

Eine wässrige Stärkelösung wird durch freies Iod blau gefärbt (s. Bd. II). Dabei wird Iod in Form einer Einschlussverbindung in dem Stärkemolekül eingelagert (sehr empfindliche Reaktion).

Iodflecken lassen sich mit Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ entfernen. Hierbei entsteht NaI und Natriumtetrathionat $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$.

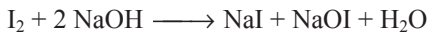
Zur Schilddrüsenbehandlung und –diagnostik werden die radioaktiven Isotope ^{125}I und ^{131}I als Na^{125}I und Na^{131}I benutzt.

Analytisch interessant ist die Fällung von gelbem Silberiodid mit AgNO_3 -Lösung.



Iod-Verbindungen

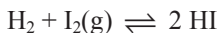
HI, Iodwasserstoff ist ein farbloses, stechend riechendes Gas, das an der Luft raucht und sich sehr gut in Wasser löst. Es ist leicht zu elementarem Iod oxidierbar. HI ist ein stärkeres Reduktionsmittel als HCl und HBr. Die wässrige Lösung von HI ist eine Säure, die **Iodwasserstoffsäure**. Viele Metalle reagieren mit ihr unter Bildung von Wasserstoff und den entsprechenden Iodiden. Die Alkaliiodide entstehen nach der Gleichung:



Herstellung:

(1.) Durch Einleiten von Schwefelwasserstoff H_2S in eine Aufschlämmung von Iod in Wasser.

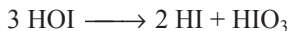
(2.) Aus den Elementen:



mit Platinschwamm als Katalysator.

(3.) Durch Hydrolyse von Phosphortriiodid PI_3 .

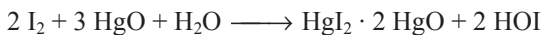
HOI, Hypoiodige Säure ist unbeständig und zersetzt sich unter Disproportionierung in HI und Iodsäure:



Diese reagieren unter Komproportionierung zu Iod:



Herstellung: Durch eine Disproportionierungsreaktion aus Iod. Der entstehende HI wird mit HgO aus dem Gleichgewicht entfernt:



Die Salze, die Hypoiodite, entstehen aus I_2 und Alkalilaugen. Sie disproportionieren in Iodide und Iodate.

HIO_3 , Iodsäure entsteht z.B. durch Oxidation von I_2 mit HNO_3 oder Cl_2 in wässriger Lösung. Sie bildet farblose Kristalle und ist ein starkes Oxidationsmittel. $\text{pK}_\text{S} = 0,8$.

Iodate: Die Alkaliiodate entstehen aus I_2 und Alkalilaugen beim Erhitzen. Sie sind starke Oxidationsmittel. Im Gemisch mit brennbaren Substanzen detonieren sie auf Schlag. IO_3^- ist pyramidal gebaut.

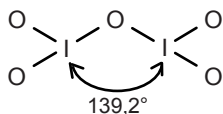
Periodsäuren: Wasserfreie Orthoperiodsäure, **H_5IO_6** , ist eine farblose, hygroskopische Substanz. Sie ist stark oxidierend und schwach sauer. Sie zersetzt sich beim Erhitzen über die **Metaperiodsäure**, **HIO_4** , und I_2O_7 in I_2O_5 . *Herstellung:* Oxidation von Iodaten.

Die Periodsäure und die Periodate werden analytisch als Oxidationsmittel verwendet (Natriummetaperiodat).

Iodoxide

I_2O_4 , IO^+IO_3^- entsteht aus HIO_3 mit heißer H_2SO_4 . Gelbes körniges Pulver.

I_2O_5 bildet sich als Anhydrid der HIO_3 aus dieser durch Erwärmen auf 240–250 °C. Es ist ein weißes kristallines Pulver, das bis 275 °C stabil ist. Es ist eine **exotherme** Verbindung ($\Delta H = -158,18 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$).



I_2O_7 bildet sich beim Entwässern von HIO_4 . Orangefarbener polymerer Feststoff.

I_4O_9 , Iod(III)-iodat, $\text{I}(\text{IO}_3)_3$ ist aus I_2 mit Ozon O_3 in CCl_4 bei –78 °C erhältlich.

Astat (At)

Astat wird durch Beschuss von Bismut mit Alphateilchen im Energiebereich von 26 bis 29 MeV hergestellt. Bei diesem radioaktiven Element wurde mit Hilfe der Massenspektrometrie nachgewiesen, dass es sich chemisch wie die anderen Halogene, besonders wie Iod verhält (es sammelt sich wie dieses in der Schilddrüse an). Astat ist stärker metallisch als Iod. Organische Astatverbindungen dienen in der Nuklearmedizin zur Bestrahlung bösartiger Tumore.

Geschichte: Bestätigt werden konnte die Entdeckung des Astat (griech. ἀστατέω = „unbeständig sein“) erstmals im Jahre 1940 durch die Wissenschaftler *Dale Corson*, *Kenneth MacKenzie* und *Emilio Gino Segrè*, die es durch Beschuss von Bismut mit Alphateilchen künstlich herstellten.

Drei Jahre später konnte das Element von *Berta Karlik* und *Traude Bernert* auch als Produkt des natürlichen Zerfallsprozesses von Uran gefunden werden.

Tabelle 16. Bindungsenthalpien und Acidität von Halgenwasserstoff-Verbindungen

Substanz	ΔH [kJ · mol ⁻¹]	pK _S -Wert	
HF	-563,5	3,14	
HCl	-432	-6,1	HI ist demnach die stärkste Säure!
HBr	-355,3	-8,9	
HI	-299	< -9,3	

Bindungsenthalpie und Acidität

Betrachten wir die Bindungsenthalpie (ΔH) der Halogenwasserstoff-Verbindungen und ihre Acidität (Tabelle 16), so ergibt sich: Je stärker die Bindung, d.h. je größer die Bindungsenthalpie, umso geringer ist die Neigung der Verbindung, das H-Atom als Proton abzuspalten.

Salzcharakter der Halogenide

Der Salzcharakter der Halogenide nimmt von den Fluoriden zu den Iodiden hin ab. Gründe für diese Erscheinung sind die Abnahme der Elektronegativität von Fluor zu Iod und die Zunahme des Ionenradius von F⁻ zu I⁻: Das große I⁻-Anion ist leichter polarisierbar als das kleine F⁻-Anion. Dementsprechend wächst der kovalente Bindungsanteil von den Fluoriden zu den Iodiden.

Unter den Halogeniden sind die Silberhalogenide besonders erwähnenswert. Während z.B. **AgF in Wasser leicht löslich** ist, sind AgCl, AgBr und AgI schwerlösliche Substanzen ($L_{\text{P}_{\text{AgCl}}} = 10^{-10} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, $L_{\text{P}_{\text{AgBr}}} = 5 \cdot 10^{-13} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$, $L_{\text{P}_{\text{AgI}}} = 10^{-16} \text{ mol}^2 \cdot \text{L}^{-2}$). Die Silberhalogenide gehen alle unter Komplexbildung in Lösung: AgCl löst sich u.a. in verdünnter NH₃-Lösung, AgBr löst sich z.B. in konz. NH₃-Lösung oder Na₂S₂O₃-Lösung, s. unten, und AgI löst sich in NaCN-Lösung.

Photographischer Prozess (Schwarz-Weiß-Photographie)

Der Film enthält in einer Gelatineschicht auf einem Trägermaterial fein verteilte AgBr-Kristalle. Bei der Belichtung entstehen an den belichteten Stellen **Silberkeime (latentes Bild)**. Durch das **Entwickeln** mit Reduktionsmitteln wie Hydrochinon wird die unmittelbare Umgebung der Silberkeime ebenfalls zu elementarem (schwarzem) Silber reduziert. Beim anschließenden Behandeln mit einer Na₂S₂O₃-Lösung (= **Fixieren**) wird durch die Bildung des Bis(thiosulfato)argentat-Komplexes $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ das restliche unveränderte AgBr aus der Gelatineschicht herausgelöst, und man erhält das gewünschte **Negativ**.

Das **Positiv** (wirklichkeitsgetreues Bild) erhält man durch Belichten von Photopapier mit dem Negativ als Maske in der Dunkelkammer. Danach wird wie oben entwickelt und fixiert.

Anmerkung: Bei der *Farb*photographie kommen im Filmmaterial noch mehrere Schichten für die Bildung von Farbstoffen hinzu.

Interhalogenverbindungen

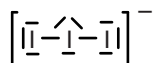
Verbindungsbildung der Halogene untereinander führt zu den sog. **Interhalogenverbindungen** (Tabelle 17). Sie sind vorwiegend vom Typ XY_n , wobei Y das leichtere Halogen ist, und **n eine ungerade Zahl zwischen 1 und 7** sein kann. **Interhalogenverbindungen sind umso stabiler, je größer die Differenz zwischen den Atommassen von X und Y ist.** Ihre Herstellung gelingt aus den Elementen bzw. durch Anlagerung von Halogen an einfache XY-Moleküle. Die Verbindungen sind sehr reaktiv. **Extrem reaktionsfreudig ist IF_7 .** Es ist ein gutes Fluorierungsmittel.

Die Struktur von ClF_3 , BrF_3 und ICl_3 leitet sich von der trigonalen Bipyramide ab. Die Substanzen dimerisieren leicht (Abb. 54). ClF_3 und BrF_3 dissoziieren:

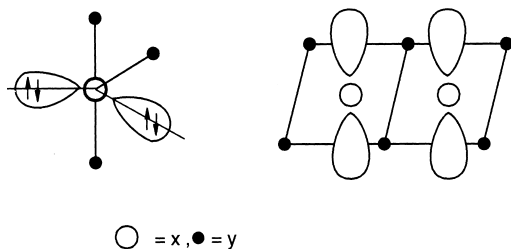


ClF_2^+ bzw. BrF_2^+ sind gewinkelt und ClF_4^- bzw. BrF_4^- quadratisch planar gebaut.

Polyhalogenid-Ionen sind geladene Interhalogenverbindungen wie z.B. I_3^- (aus $\text{I}^- + \text{I}_2$), Br_3^- , I_5^- , IBr_2^- , ICl_3F^- (aus $\text{ICl}_3 + \text{F}^-$), ICl_4^- (aus $\text{ICl}_2 + \text{Cl}_2$). *Mit großen Kationen ist I_3^- linear und symmetrisch gebaut:*



Manche Ionen entstehen auch durch Eigendissoziation einer Interhalogenverbindung wie z.B.



dimeres ClF_3
 BrF_3
 ICl_3

Abb. 54. monomeres und dimeres ClF_3 , BrF_3 , ICl_3

Tabelle 17. Interhalogenverbindungen

XY:	ClF (farbloses Gas, Schmp. $-155,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $-100\text{ }^{\circ}\text{C}$); BrF (hellrotes Gas); IF (braun, fest); ICl (rote Nadeln, Schmp. $27,2\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $97,5\text{ }^{\circ}\text{C}$); IBr (rot-braune Kristalle, Schmp. $36\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $116\text{ }^{\circ}\text{C}$).
XY₃:	ClF₃ (farbloses Gas, Schmp. $-82,6\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $11,3\text{ }^{\circ}\text{C}$); BrF₃ (farblose Flüssigkeit, Schmp. $8,8\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $127\text{ }^{\circ}\text{C}$); IF₃ (gelb, fest); ICl₃ (gelbe Kristalle).
XY₅:	ClF₅ (farbloses Gas); BrF₅ (farblose Flüssigkeit, Schmp. $-61,3\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $40,5\text{ }^{\circ}\text{C}$); IF₅ (farblose Flüssigkeit, Schmp. $8,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $97\text{ }^{\circ}\text{C}$). Die Struktur ist ein Oktaeder, bei dem eine Ecke von einem Elektronenpaar besetzt ist.
XY₇:	IF₇ (farbloses Gas, Schmp. $4,5\text{ }^{\circ}\text{C}$, Sdp. $5,5\text{ }^{\circ}\text{C}$) (pentagonale Bipyramide).

Pseudohalogene — Pseudohalogenide

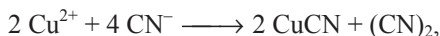
Die Substanzen $(\text{CN})_2$ (Dicyan), $(\text{SCN})_2$ (Dirhodan), $(\text{SeCN})_2$ (Selenocyan) zeigen eine gewisse Ähnlichkeit mit den Halogenen. Sie heißen daher **Pseudohalogene**.

$(\text{CN})_2$, Dicyan ist ein farbloses, giftiges Gas. Unter Luftausschluss polymerisiert es zu Paracyan. Mit Wasser bilden sich $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (Ammoniumoxalat), $\text{NH}_4^+\text{HCO}_2^-$ (Ammoniumformiat), $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ und $\text{OC}(\text{NH}_2)_2$ (Harnstoff). Bei hohen Temperaturen treten CN-Radikale auf. Dicyan ist das Dinitril der Oxalsäure.

Herstellung: durch thermische Zersetzung von AgCN (Silbercyanid):



durch Erhitzen von $\text{Hg}(\text{CN})_2$ mit HgCl_2 :



oder durch Oxidation von HCN mit MnO_2 .

$(\text{SCN})_2$, Dirhodan ist ein gelber Festkörper, der schon bei Raumtemperatur zu einem roten unlöslichen Material polymerisiert. $(\text{SCN})_2$ ist ein Oxidationsmittel, das z.B. Iodid zu Iod oxidiert.

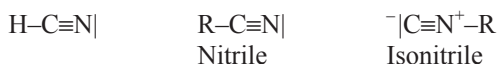
Die Pseudohalogene bilden **Wasserstoffsäuren**, von denen sich Salze ableiten. **Vor allem die Silbersalze sind in Wasser schwer löslich.** Zwischen Pseudohalogenen und Halogenen ist Verbindungsbildung möglich, wie z.B. $\text{Cl}-\text{CN}$, Chlorcyan, zeigt.

HCN, Cyanwasserstoff, Blausäure ist eine nach Bittermandelöl riechende, sehr giftige Flüssigkeit (Sdp. 26 °C). Sie ist eine sehr schwache Säure, ihre Salze heißen **Cyanide**. Schon Kohlensäure setzt sie aus ihren Salzen frei.

Herstellung: durch Zersetzung der Cyanide mit Säure oder **großtechnisch** durch folgende Reaktion:

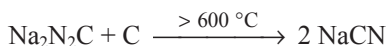
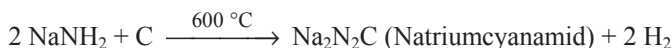
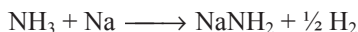


Vom Cyanwasserstoff existiert nur die **Normalform** HCN. Die organischen Derivate RCN heißen **Nitrile**. Von der *Iso-Form* sind jedoch organische Derivate bekannt, die **Isonitrile**, RNC.



Das **Cyanid-Ion** CN^- ist ein **Pseudohalogenid**. Es ist eine starke Lewis-Base und ein guter Komplexligand.

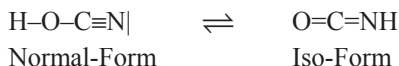
NaCN wird technisch aus Natriumamid NaNH_2 durch Erhitzen mit Kohlenstoff hergestellt:



KCN („Cyankali“) erhält man z.B. nach der Gleichung:



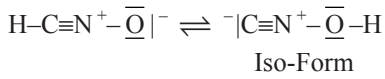
Kaliumcyanid wird durch starke Oxidationsmittel zu **KOCN, Kaliumcyanat** oxidiert. Mit Säuren entsteht daraus eine wässrige Lösung von **HO-CN, Cyansäure**, die man auch durch thermische Zersetzung von Harnstoff erhalten kann. Von der Cyansäure existiert eine **Iso-Form**, die mit der **Normal-Form** im Gleichgewicht steht (= **Tautomerie**). Cyansäure kann zur Cyanursäure trimerisieren (s. Bd. II).



Das Cyanat-Ion, $|\text{N}\equiv\text{C}-\overline{\text{O}}|^-$, ist wie das Isocyanat-Ion ein **Pseudohalogenid**. Weitere Pseudohalogenide sind die Anionen: SCN^- , Thiocyanat (Rhodanid) und N_3^- , Azid, s. S. 111, 176.

Knallsäure, Fulminsäure ist eine zur Cyansäure isomere Substanz, welche im freien Zustand sehr unbeständig ist. Ihre Schwermetallsalze (Hg- und Ag-Salze)

dienen als Initialzündler. Die Salze heißen Fulminate. Man erhält sie aus dem Metall, Salpetersäure und Ethanol. Auch von der Knallsäure gibt es eine **Iso-Form**:



VIII. Hauptgruppe

Edelgase (He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn)

Die Edelgase bilden die VIII. bzw. 0. Hauptgruppe des Periodensystems (PSE). Sie haben eine abgeschlossene Elektronenschale (= **Edelgaskonfiguration**): Helium hat s^2 -Konfiguration, alle anderen haben eine s^2p^6 -Konfiguration. Aus diesem Grund liegen sie als **einatomige Gase** vor und sind sehr reaktionsträge. Zwischen den Atomen wirken nur *van der Waals-Kräfte*, s. Bd. I.

Geschichte: Im Jahre 1892 fand *Lord Rayleigh* bei einer Untersuchung über die Dichten der „gewöhnlichen“ Gase (Sauerstoff, Wasserstoff usw.), dass der aus der atmosphärischen Luft durch Entzug des Sauerstoffs erhaltenen Stickstoff eine höherer Dichte besitzt als der aus chemischen Verbindungen, wie Ammoniak oder Nitraten hergestellte. *Sir William Ramsay* führte die Abweichung auf ein unbekanntes schweres Gas zurück. Er entfernte den Sauerstoff mit glühendem Kupfer und den Stickstoff durch erhitztes Magnesium. Der Gasrest war ein neues chem. Element mit charakteristischem Spektrum das gleichzeitig von *Lord Rayleigh* isoliert wurde. Beide Forscher gaben dem Element den Namen *Argon* (griech. ἀργόν, argos, „träge“) wegen seiner chem. Trägheit.

Das Element *Helium* (griech. ἥλιος hélios „Sonne“) wurde zuerst bei einer Sonnenfinsternis 1868 mit seiner Spektrallinie entdeckt (*Jules Janssen*). Der Name stammt von *Sir Joseph Norman Lockyer* und *Sir Edward Frankland*.

Das von *Carl von Linde* veröffentlichte Verfahren der Verflüssigung der Luft ermöglichte *W. Ramsay* die Verflüssigung und traditionelle Destillation von Argon und die Entdeckung von *Krypton* (griech. κρυπτός kryptós „verborgen“), *Neon* (griech. νέος neos „neu“) und *Xenon* (griech. ξένος xénos „fremd“). Nach Vorarbeiten von *Daniel Rutherford* der fand, dass aus bestimmten radioaktiven Stoffen radioaktive Gase entstehen, konnte 1910 *W. Ramsay* das von *Friedrich Ernst Dorn* 1900 entdeckte *Radon* (wie Radium von lat. radius „Strahl“, wegen seiner Radioaktivität) als Edelgas charakterisieren.

Vorkommen: In trockener Luft sind enthalten (in Volumenanteilen (%)): He: $5,24 \cdot 10^{-4}$, Ne: $1,82 \cdot 10^{-3}$, Ar: 0,934, Kr: $1,14 \cdot 10^{-4}$, Xe: $1 \cdot 10^{-5}$, Rn nur in Spuren. Rn und He kommen ferner als Folgeprodukte radioaktiver Zerfallsprozesse in einigen Mineralien vor. He findet man auch in manchen Erdgasvorkommen (bis zu 10 %).

Radon ist ein radioaktives Gas, das in Gesteinen und Böden vorkommt, von dort aus gelangt es in die Luft. Menschen können das Gas und seine Zerfallsprodukte mit der Atemluft aufnehmen. Während Radon zum größten teil wieder ausgeatmet

Tabelle 18. Eigenschaften der Edelgase

Element	Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
Elektronen- konfiguration	$1s^2$	$1s^2 2s^2 sp^6$	$[Ne]3s^2 3p^6$	$[Ar]3d^{10} 4s^2 4p^6$	$[Kr]4d^{10} 5s^2 5p^6$	$[Xe]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$
Schmp. [°C]	-269 ^a (104 bar)	-249	-189	-157	-112	-71
Sdp. [°C]	-269	-246	-186	-152	-108	-62
Ionisierungs- energie [kJ/mol]	2370	2080	1520	1320	1170	1040
Kovalenter Atomradius [pm]	99	160	192	192	217	

^aHelium ist bei 1 bar am absoluten Nullpunkt flüssig (He I). Ab 2,18 K und 1,013 bar zeigt He ungewöhnliche Eigenschaften (He II): supraflüssiger Zustand. Seine Viskosität ist um 3 Zehnerpotenzen kleiner als die von gasförmigen H₂, seine Wärmeleitfähigkeit ist um 3 Zehnerpotenzen höher als die von Kupfer bei Raumtemperatur.

wird, lagern sich seine radioaktiv strahlenden Zerfallsprodukte in der Lunge an. Hier können sie Krebs verursachen. Betroffen sind nach Angaben von Experten Gebiete in Süddeutschland, im Schwarzwald, Thüringen, Sachsen und der Eifel. Europaweit sollen pro Jahr 20000 Todesfälle auf das Konto von Radonstrahlung gehen. Auf der anderen Seite wird in Deutschland in 8 Badeorten die so genannte Radontherapie angeboten. S. hierzu BfS zur Radon-Balneotherapie in „Informationen des Bundesamtes für Strahlenschutz“, 2/00, 3.Jg., Juni 2000.

Gewinnung: He aus den Erdgasvorkommen, die anderen außer Rn aus der verflüssigten Luft durch Adsorption an Aktivkohle, anschließende Desorption und fraktionierte Destillation.

Eigenschaften: Die Edelgase sind farblos, geruchlos, mit Ausnahme von Radon ungiftig und nicht brennbar. Weitere Daten sind in Tabelle 18 enthalten.

Verwendung: **Helium:** Im Labor als Schutz- und Trägergas, ferner in der Kryotechnik, der Reaktortechnik und beim Gerätetauchen als Stickstoffersatz zusammen mit O₂ wegen der im Vergleich zu N₂ geringeren Löslichkeit im Blut um eine Luftembolie zu vermeiden. Auch Asthmatiker können dieses Gemisch besser einatmen als Luft. **Argon:** Als Schutzgas bei metallurgischen Prozessen und bei Schweißarbeiten. Edelgase finden auch wegen ihrer geringen Wärmeleitfähigkeit als Füllgas für Glühlampen Verwendung, ferner in Gasentladungslampen und Lasern. Gewöhnliche Glühlampen enthalten ein Ar-N₂-Gemisch.

In Gasentladungslampen leuchtet **Helium** gelb, **Neon** rot, **Argon** blau und rot, **Krypton** gelb-grün und **Xenon** blau-grün.

Chemische Eigenschaften: Nur die schweren Edelgase gehen mit den stark elektronegativen Elementen O₂ und F₂ Reaktionen ein, weil die Ionisierungsenergien mit steigender Ordnungszahl abnehmen. So kennt man **von Xenon verschiedene Fluoride, Oxide und Oxidfluoride**. Ein XeCl₂ entsteht nur auf Umwegen.

Edelgas-Verbindungen

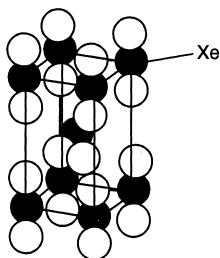
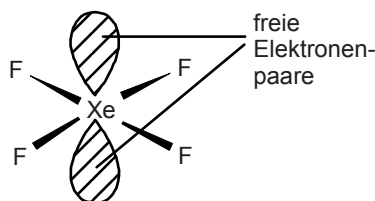
Die *erste* hergestellte Edelgasverbindung ist das Xe⁺[PtF₆]⁻ (Neill Bartlett, 1962).

Edelgas-Halogenide

KrF₂, **Kryptondifluorid** entsteht aus Kr und F₂. Es ist nur bei tiefer Temperatur stabil.

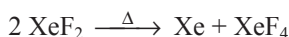
RnF_x bildet sich z.B. aus Rn und F₂ beim Erhitzen auf 400 °C.

XeCl₂ wurde massenspektroskopisch und IR-spektroskopisch nachgewiesen. Von **XeCl₄** existiert ein Mößbauer-Spektrum.

Abb. 55. XeF_2 -Moleküle im XeF_2 -KristallAbb. 56. Molekülstruktur von XeF_4 .
 $\text{Xe} \leftrightarrow \text{F} = 195 \text{ pm}$

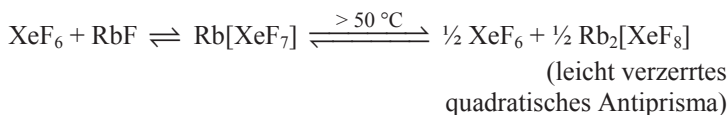
Xenonfluoride sind farblose, kristalline, verdampfbare Stoffe. Sie entstehen bei der Reaktion: $\text{Xe} + n \cdot \text{F}_2 + \text{Energie}$ (elektrische Entladungen, UV-Bestrahlung, Erhitzen).

XeF_2 : linear gebaut (Abb. 55). Schmp. 129°C . Disproportioniert:



XeF_4 : planar-quadratisch (Abb. 56). Schmp. 117°C . Lässt sich im Vakuum sublimieren.

XeF_6 : oktaedrisch verzerrt.

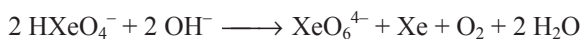


Xenon-Oxide

XeO_3 (Abb. 57) entsteht bei der Reaktion



und ist in festem Zustand explosiv. Die wässrige Lösung ist stabil und wirkt stark oxidierend. Mit starken Basen bilden sich Salze der **Xenonsäure** H_2XeO_4 , welche mit OH^- -Ionen disproportionieren:



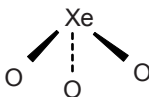


Abb. 57. Struktur von XeO_3 .
 $\text{Xe}-\text{O} = 176 \text{ pm}$ (ähnlich dem IO_3^- -Ion)

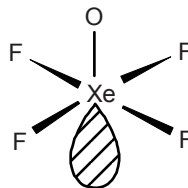


Abb. 58. Molekülstruktur von XeOF_4

Das XeO_6^{4-} -Anion ist ein starkes Oxidationsmittel (Perxenat-Ion). *Beispiele:* Na_4XeO_6 , Ba_2XeO_6 .

XeO_4 ist sogar bei -40°C noch explosiv (Zersetzung in die Elemente). Es ist tetraedrisch gebaut und isoelektronisch mit IO_4^- . Die Herstellung gelingt mit Ba_2XeO_6 und konz. H_2SO_4 .

Oxidfluoride von Xenon: XeOF_4 , XeO_2F_2 , XeOF_2 .

XeOF_4 (Abb. 58) entsteht als Primärprodukt bei der Reaktion von XeF_6 (bei 50°C) mit Quarzgefäßen und durch partielle Hydrolyse. Es ist eine farblose Flüssigkeit. Schmp. -28°C .

„Physikalische Verbindungen“

Beim Ausfrieren von Wasser bei Gegenwart der Edelgase bildet sich eine besondere kubische Eis-Struktur.

Pro Elementarzelle mit 46 H_2O -Molekülen sind 8 Hohlräume vorhanden, die von Edelgasatomen besetzt sind: $8 \text{ E} \cdot 46 \text{ H}_2\text{O}$. Diese Substanzen bezeichnet man als **Einschlussverbindungen, Clathrate** (Käfigverbindungen).

Ähnliche Substanzen entstehen mit Hydrochinon in einer Edelgasatmosphäre unter Druck.

Beschreibung der Bindung in Edelgasverbindungen

Zur Beschreibung der Bindung der Edelgasverbindungen wurden sehr unterschiedliche Ansätze gemacht.

Besonders einfach ist die Anwendung des VSEPR-Konzepts, s. Bd. I. Es gibt auch MO-Modelle, die nur 5s- und 5p-Orbitale von Xenon benutzen.

Die Möglichkeit, dass 5d-, 6s- und 6p-Orbitale an der Bindung beteiligt sind, wird besonders für XeF_4 und XeF_6 diskutiert.

Allgemeine Verfahren zur Reindarstellung von Metallen (Übersicht)

Einige Metalle kommen in elementarem Zustand (= gediegen) vor: **Au, Ag, Pt, Hg**. Siehe *Cyanidlaugerei* für Ag, Au.

Von den Metallverbindungen sind die wichtigsten: Oxide, Sulfide, Carbonate, Silicate, Sulfate, Phosphate und Chloride.

Entsprechend den Vorkommen wählt man die Aufarbeitung. **Sulfide** führt man meist durch Erhitzen an der Luft (= **Rösten**) in die **Oxide** über.

I. Reduktion der *Oxide* zu den Metallen

1) Reduktion mit Kohlenstoff bzw. CO:

Fe, Cd, Mn, Mg, Sn, Bi, Pb, Zn, Ta.

Metalle, die mit Kohlenstoff **Carbide** bilden, können auf diese Weise nicht rein erhalten werden. Dies trifft für die meisten Nebengruppenelemente zu.

S. auch „Ferrochrom“, „Ferromangan“, „Ferrowolfram“, „Ferrovanadium“.

2) Reduktion mit Metallen

a) Das **aluminothermische Verfahren** eignet sich z.B. für Cr_2O_3 , MnO_2 , Mn_3O_4 , Mn_2O_3 , V_2O_5 , BaO (im Vakuum), TiO_2 .



b) Reduktion mit **Alkali- oder Erdalkalimetallen**

V_2O_5 mit Ca; TiO_2 bzw. ZrO_2 über TiCl_4 bzw. ZrCl_4 mit Na oder Mg.

Auf die gleiche Weise gewinnt man Lanthanoide (s. S. 257) und einige Actinoide (s. S. 259).

3) Reduktion mit *Wasserstoff* bzw. *Hydriden*

Beispiele: MoO_3 , WO_3 , GeO_2 , TiO_2 (mit CaH_2).

II. Elektrolytische Verfahren

1) Schmelzelektrolyse

Zugänglich sind auf diese Weise **Aluminium** aus Al_2O_3 , **Natrium** aus NaOH , die **Alkali-** und **Erdalkalimetalle** aus den Halogeniden.

2) Elektrolyse wässriger Lösungen

Cu , Cd bzw. Zn aus H_2SO_4 -saurer Lösung von CuSO_4 , CdSO_4 bzw. ZnSO_4 . Vgl. Kupfer-Raffination.

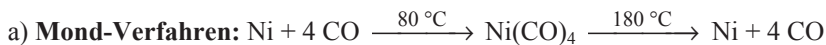
Reinigen kann man auf diese Weise auch Ni , Ag , Au .

III. Spezielle Verfahren

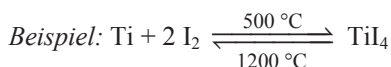
1) Röst-Reaktionsverfahren

für Pb aus PbS und Cu aus Cu_2S .

2) Transportreaktionen



b) **Aufwachs-Verfahren** (*van Arkel* und *de Boer*) für Ti , V , Zr , Hf .



3) Erhitzen (Destillation, Sublimation)

As durch Erhitzen von FeAsS . Hg aus HgS unter Luftzutritt.

4) Niederschlagsarbeit:



5) Zonenschmelzen

Das Zonenschmelzverfahren beruht auf der Tatsache, dass Verunreinigungen in der Schmelze eine energetisch günstigere chemische Umgebung (niedrigeres chemisches Potential) haben als im Festkörper und darum vom Festkörper in die Schmelze wandern. Hiermit wird zum Beispiel Silizium von Eisenspuren befreit.

Chemie der Elemente

Chemie-Basiswissen IV

Latscha, H.P.; Mutz, M.

2011, XIII, 284 S. 83 Abb., Hardcover

ISBN: 978-3-642-16914-4