

AC-1 Chemie der Hauptgruppenelemente

Skriptum J. Sundermeyer

Gliederung

1. Elementgenese

2. Wasserstoff

2.1 Technische Darstellung von H₂

2.2 Labordarstellung von H₂

2.3 Eigenschaften von H₂

2.4 Verwendung von H₂

2.5 Atomarer Wasserstoff

2.6 Ionische Formen

2.7 Isotope des Wasserstoffs und
Anwendungen

2.8 Postfossile Energiewirtschaft: Kopplung von
Solarenergie mit Wasserstoff-Technologie

2.9 Wasserstoff-Verbindungen der Elemente

3. Alkalimetalle: Gruppe 1

3.1 Gruppentrends (vertikal)

3.2 Schrägbeziehung (diagonal)

3.3 Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung

3.4 Verwendung

3.5 Kronenether und Cryptand-Komplexe

3.6 Reizleitung über elektrochem. Potential Na⁺/K⁺

4. Erdalkalimetalle: Gruppe 2

4.1 Gruppentrends (vertikal)

- 4.2 **Schrägbeziehung Be-Al**
- 4.3 **Vorkommen**
- 4.4 **Darstellung und Verwendung der Elemente**
- 4.5 **Hydride**
- 4.6 **Halogenide**
- 4.7 **Oxo-Verbindungen**
- 4.8 **Sulfide**

5. Triele: Gruppe 13

- 5.1 **Gruppentrends (vertikal)**
- 5.2 **Schrägbeziehung B \Leftrightarrow Si**
- 5.3 **Bor**
 - 5.3.1 **Bor-Verbindungen allgemein:**
 - 5.3.2 **Bor-Halogenide**
 - 5.3.2 **Bor-Sauerstoff-Verbindungen**
 - 5.3.3 **Bor-Stickstoff-Verbindungen**
 - 5.3.3 **Boride: Bor-Metall-Verbindungen**
 - 5.3.4 **Borane: Bor-Wasserstoff-Verbindungen**
 - 5.3.5 **Anwendungen von Bor-Verbindungen**
- 5.4 **Aluminium**
 - 5.4.1 **Aluminium-Halogenide**
 - 5.4.2 **Aluminium-Oxide**
 - 5.4.3 **Aluminium-Hydride**
- 5.5 **Schwerere Homologe der Triele**

6. Tetrele: Gruppe 14

- 6.1 **Gruppentrends (vertikal)**
- 6.2 **Kohlenstoff**
 - 6.2.1 **Modifikationen (allotrope Formen)**

- 6.2.2 Carbide
- 6.2.3 Metallorganische Verbindungen
- 6.2.4 Graphit-Verbindungen
- 6.2.5 C_nO_m -Verbindungen
- 6.2.6 CN-Verbindungen + Pseudohalogenide
- 6.2.7 CS-Verbindungen
- 6.3 Silicium
 - 6.3.1 Bedeutung + Historisches
 - 6.3.2 Silicium-Herstellung
 - 6.3.3 Silicide und Silane
 - 6.3.4 Silicium-Sauerstoff-Verbindungen
- 6.4 Ergänzende Gruppenbetrachtung - die schweren Homologen Ge, Sn, Pb
 - 6.4.1 Herstellung und Verwendung der Elemente
 - 6.4.2 Halogen- und Sauerstoff-Verbindungen
 - 6.4.3 Wasserstoff-Verbindungen
 - 6.4.4 Schwefel-Verbindungen

7. **Pentele (Pnictogene): Gruppe 15**

- 7.1 Gruppentrends (vertikal)
- 7.2 Stickstoff
 - 7.2.1 Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen
 - 7.2.2 Stickstoff-Halogen-Verbindungen
 - 7.2.3 Stickstoffoxide
 - 7.2.4 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs
- 7.3 Phosphor
 - 7.3.1 Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen
 - 7.3.2 Phosphor-Halogen-Verbindungen
 - 7.3.3 Phosphoroxide und Phosphorsäuren
 - 7.3.4 Phosphor-Stickstoff Verbindungen mit

$N=P^V$ / Phosphazene

7.4 Arsen, Antimon, Bismut

7.5 Schwefel-Käfigverbindungen der Pentele

8. Chalkogene (Erzbildner): Gruppe 16

8.1 Gruppentrends (vertikal)

8.2 Sauerstoff

8.3 Wasser und Wasserstoffperoxid

8.4 Schwefel, Selen, Tellur

8.5 Wasserstoff-Verbindungen von S, Se, Te

8.6 Halogen-Verbindungen von S, Se, Te

8.7 Oxide und Oxosäuren von S, Se, Te

8.7 Oxohalogenide von S, Se, Te

9. Halogene (Salzbildner): Gruppe 17

9.1 Gruppentrends (vertikal)

9.2 Interhalogenverbindungen

9.3 Halogen-Wasserstoff-Verbindungen HX

9.4 Halogen-Oxide und Oxosäuren

10. Edelgase: Gruppe 18

10.1 Gruppentrends (vertikal)

10.2 Xenonfluoride, -oxofluoride, -oxide

10.3 Xenonoxosäuren und ihre Salze

10.4 Xenonverbindungen: Strukturen (VSEPR)

1. Elementgenese – Woher kommen die Elemente?

Die drei häufigsten Elemente im Kosmos:

${}^1_1\text{H}$: ~75 Gew.% bzw. 93 Atom%

${}^4_2\text{He}$: ~25 Gew.% Helium

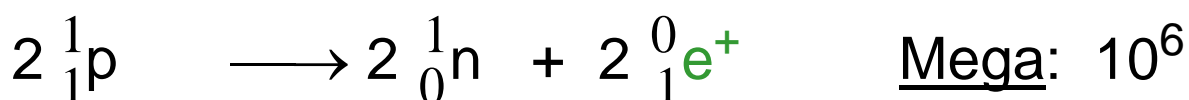
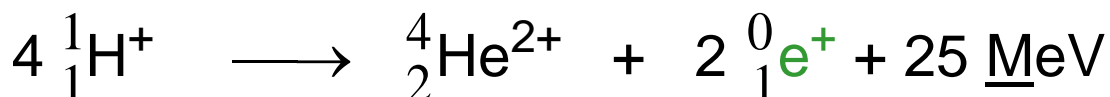
${}^2_1\text{H}$: ~0.01 Gew.% “Deuterium” D,
schwerer Wasserstoff

tiefgestellte Zahl: Σ Protonen, Kernladungszahl

hochgestellte Zahl: Σ Nukleonen, (p+n) Massezahl

Entstehung der Elemente durch Kernreaktion:

1. Stufe: „Wasserstoffbrennen“ = H-Kernfusion
in der Sonne bei 10^7K (10 Mio Grad)

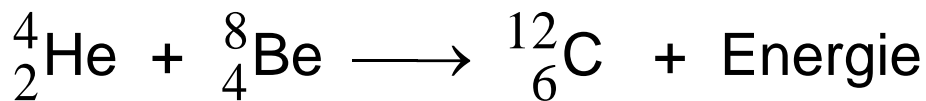
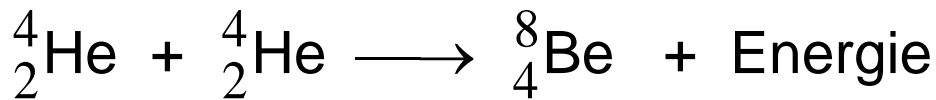


Positronen: Elementarteilchen gleicher Masse wie Elektron, jedoch positive Elementarladung

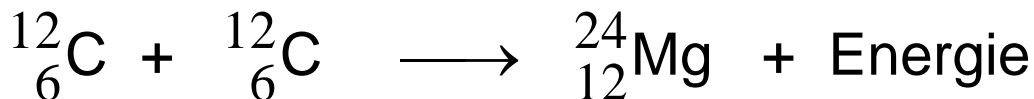
pro Sek. 600 Mt H \longrightarrow 595.5 Mt He + 4×10^{23} kJ
 $E = \Delta m c^2$

2. Stufe: „Heliumbrennen“ zu leichten Elementen;

wenn Kernbrennstoff H verbraucht ist, Kontraktion des Sterns durch Zunahme der Gravitationskräfte (Dichte), Zunahme der Temp. auf 10^8 K (100 Mio Grad)



„Kohlenstoffbrennen“ ab 600 Mio Grad

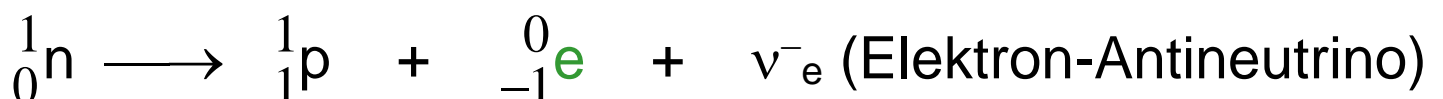
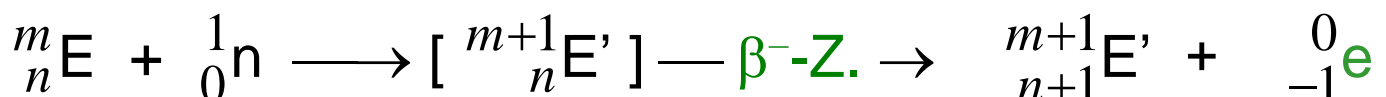


Maximale Kernbindungsenergie je Nukleon bei ${}^{56}_{26}\text{Fe}$

(Kern aus 26 Protonen und 30 Neutronen = 56 Nukleonen)

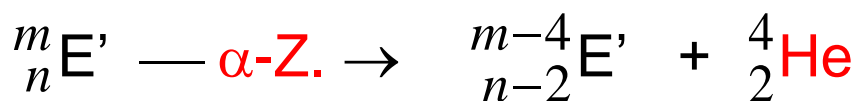
Genese der leichteren Elemente bis Fe, Co, Ni (Erdkern, Maximum d. kosm. Häufigkeit) durch **Kernfusion**

3. Stufe: Genese der schwereren Elemente ab Fe, Co, Ni durch **Neutronenanlagerung**, gefolgt von **β^- -Zerfall**:



β^- -Zerfall = Elementumwandlung unter Abgabe von β^- -Strahlung (Elektronen e aus Kern!) unter Erhöhung der Protonenzahl um 1 bei gleicher Nukleonenzahl. $\frac{1}{1}$

Instabile Nuklide mit geringer Kernbindungsenergie (insbes. sehr schwere Elemente, z.B. ${}_{92}^{238}\text{U}$) zerfallen im sog. α -Zerfall = Kernspaltung unter Abgabe von α -Strahlung (= $\frac{4}{2}\text{He}$ Teilchen) unter Verringerung der Protonenzahl um 2 und Nukleonenzahl um 4.



Kernreaktionen begleitet von γ -Strahlung = energiereiche elektromagn. Strahlung aus Übergang eines angeregten Kerns in Grundzustand (keine Elementumwandlung).

2. Wasserstoff

Entdeckung: Cavendish (1766) bei der Reaktion von Metallen mit Säuren.

Erkenntnis: Wasser ist kein Element, es bildet sich chemisch aus H_2 und O_2

Name: Lavoisier (1783) „Hydrogenium“ = „Wasserbildner“

Vorkommen:

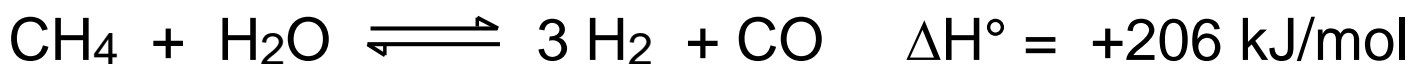
Kosmos: Häufigstes Element (> 90% der Materie)

Erdrinde, H_2O und Atmosphäre: Dritthäufigstes Element (15% der Atome) nach O und Si, allerdings nur 0.15 % Massenanteil (Platz 10).

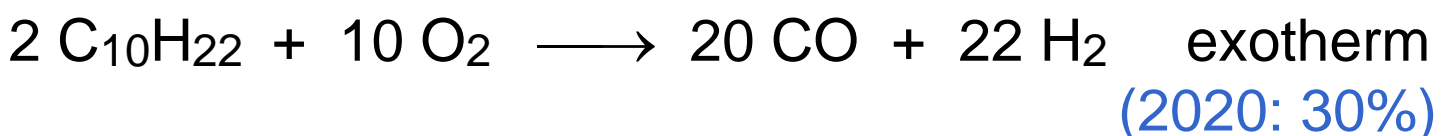
2.1 Technische Darstellung von H_2 :

Hammer-Problematik: Etwa die Hälfte der CO_2 -intensiven H_2 -Produktion dient der Ernährung der Menschheit über Stickstoffdünger / NH_3 -Produktion nach Haber-Bosch. Damit konkurrierend dient zukünftig Wasserstoff als Energieträger einer CO_2 -freien (decarbonisierten) Wirtschaft !

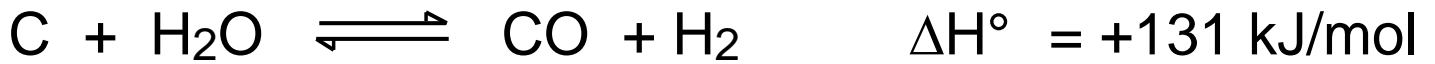
A Steam-Reforming-Verfahren (2020: 48% Anteil) aus Erdgas oder leichter Erdölfraktion in Gegenwart von Nickel-Katalysatoren bei 700-800°C ($\Delta H^\circ_{25^\circ C}$ Werte)



B Partielle Oxidation v. schwerem Heizöl (Alkane)



C Kohlevergasung (Erzeugung von "Wassergas") für synthetisches Benzin nach Fischer-Tropsch (2020: 18%)



Im Anschluss an Verfahren **A, B, C: Konvertierung** von CO zu CO₂ im **Wassergas-Gleichgewicht**, Fe-Cr oder Cu-Zn Oxid Katalysatoren bei 200-400°C:



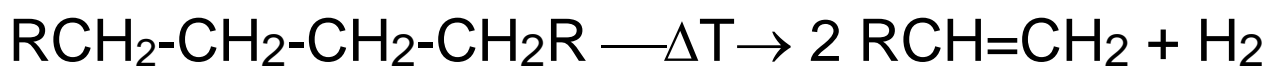
Entfernung von CO₂ chemisch reversibel durch Basen.

CO₂-Problematik: Fossile Rohstoffe als Reduktionsmittel für Wasser feuern **Klimawandel** an (Treibhaus)!

D Thermisches Cracken von Erdöl

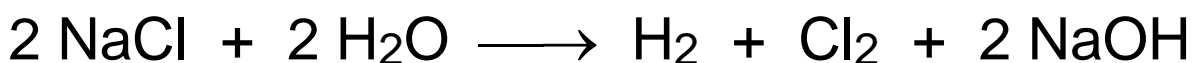
Benzingewinnung aus höheren KW in Raffinerien:

Modellreaktion mit R = n-Butyl, n-Pentyl, n-Hexyl



daneben entsteht C(s) Ruß / Bitumen → Asphalt

E Chloralkali-Elektrolyse



sehr reiner Wasserstoff zur Hydrierung ungesättigter Fettsäuren / Ölhärtung zu Speisefett

F Grüner Wasserstoff: Trinkwasser-Elektrolyse

durch grünen Strom, ggf. Meerwasserentsalzung (2020: 4%)



Aktuelle Themen grüner Wasserstofftechnologie:

Der **Wirkungsgrad der Elektrolyse** liegt bei ca. 70%, d.h. 30% der erneuerbaren elektrischen Energie landen in der Abwärme und Überwindung der Überspannung bei der Elektrolyse.

Wasserstoff hat eine **geringe volumerische**

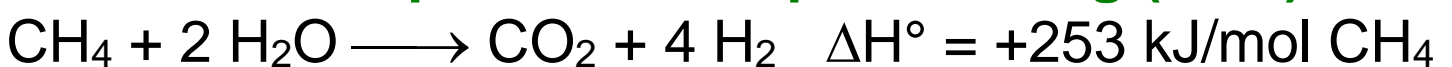
Energiedichte: 12.000 Liter H₂ haben bei 1 bar den gleichen Energieinhalt / Brennwert wie 1 Liter Benzin. Wie also lagern? → Liquid Organic Hydrogen Carriers LOHC.

Bei der **Lagerung des Wasserstoffs** in komprimierter Form (typisch: 700 bar in teuren Carbonfaser-Druckgefäßen) werden ca. 15% der in Wasserstoff bei 1 bar gespeicherten chemischen Energie als Volumen-/Kompressionsarbeit beansprucht.

Rückwandlung von Wasserstoff in grünen Strom:

Brennstoffzellen liefern aus Wasserstoff und nachgereinigtem Luftsauerstoff mit 60% Wirkungsgrad Wasser und Strom. Der **Gesamtwirkungsgrad** dieser Strom-zu-Strom-Prozesskette beträgt also ca. 0.7 (Elektrolyse) x 0.6 (Brennstoffzelle) x 100% = 42% bzw. ca. 36% bei Vorratslagerung als Druckwasserstoff von 700 bar (85% Wirkungsgrad, Faktor 0.85).

G Blauer Wasserstoff: Methan-Steam-Reforming mit Carbon Capture und Sequestrierung (CCS)



Hochkonzentriert anfallende CO₂-Stoffströme werden aufgefangen und in leere Erdgas-Lagerstätten zurück verpresst. Nicht 100% CO₂-neutral, aber preisgünstig:

Preise vor der Ukraine-Krise:

3,20 €/kg H₂ für grünen H₂ aus Windenergie

1,90 €/kg H₂ für blauen H₂ inkl. CCS

1,70 €/kg H₂ für grauen H₂ (Variante A) ohne CCS

G Türkiser Wasserstoff: Methan-Pyrolyse

$\text{CH}_4 \longrightarrow \text{C(s)} + 2 \text{H}_2 \quad \Delta H^\circ = +37 \text{ kJ/mol H}_2 \quad \text{d.h.}$

Methan benötigt nur $37/286 \times 100\% = 13\%$ der **Spaltungsenergie** in die Elemente im Vgl. zu Wasser: s.o. **F** bezogen auf gleiche Stoffmenge gewonnenen Wasserstoffs!

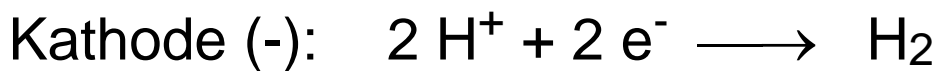
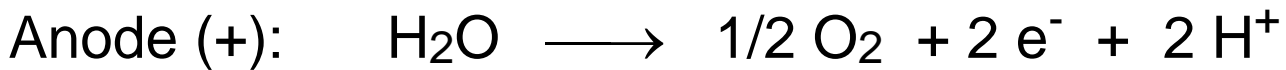
H₂ aus Erdgaspyrolyse benötigt einen 87% geringeren Energieaufwand als die Elektrolyse von Wasser!

Methan zerfällt bei 1400°C freiwillig in Graphit und Wasserstoff. Diese Temperatur wird am nachhaltigsten durch **thermische Konzentration-Solarkraftwerke** in den Wüstenregionen bereitgestellt, wo auch das Erdgas lagert! Der anfallende **Kohlenstoff darf NICHT zur Energiegewinnung** verbrannt werden. Er wird zukünftig als wertschöpfendes Leichtbaumaterial, Isoliermaterial oder als Bodenverbesserer zur besseren Wasseraufnahme in Lehmböden zwecks Aufforstung der Steppen in der Erde vergraben. **Methan hat eine um den Faktor 28 höhere Treibhauswirkung als CO₂**. Ehe Methan aus den auftauenden Permafrostböden entweicht, muss es abgefangen und pyrolysiert werden. Als alternative Energiequelle für die solarthermische Methan-Spaltung kann PV-Solarstrom eine Elektronenstrahl-Plasmapyrolyse antreiben. **Chemie – richtig angewendet – war, ist und bleibt die Hoffnung für unseren krass überbevölkerten Planeten!**

2.2 Labordarstellung von H₂:

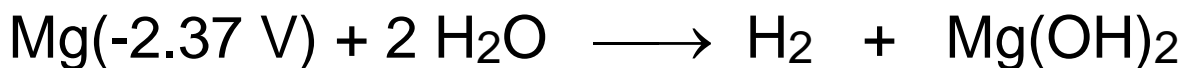
A Elektrolyse v. H₂O / H₃O⁺ in Hoffmann'scher

App.: Das **A&O** der Elektrolyse = **A**nodische **O**xidation



B Reduktion von H⁺ mit Metallen mit negativem Reduktionspotential

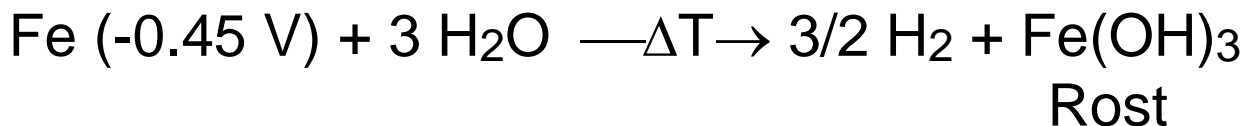
Beispiele:



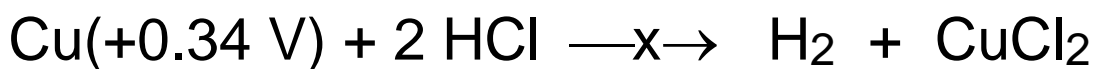
EXP: Passivierung MgO



EXP: Kipp'scher App.

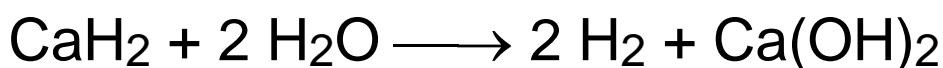


aber:



C Aus Metallhydriden mit H⁺:

-1 **+1** **+0**



Natriumbor**anat** (= **Tetrahydridoborat**)

2.3 Eigenschaften von H₂:

Fp 14 K, Kp 20 K

geringste Dichte aller Gase ~14 mal leichter als Luft

→ Auftrieb, früher Ballonfüllung bis zum Zeppelinbrand „Graf Hindenburg“ 1937, Heute: Helium

hohe Wärmeleitfähigkeit

hohe Diffusionsgeschwindigkeit

→ ableitbar aus kinetischer Gastheorie:

mittlere kinet. Energie der Gasteilchen: $E = 1/2 M v^2$

Wenn bei konstanter Energie E die Molmasse M gering ist, dann ist mittlere Geschwindigkeit v der Gasmoleküle groß.

EXP: Diffusionsspringbrunnen = H₂ Diffusion durch porösen Tonzylinder, ebenso durch heißes Pd Blech

2.4 Verwendung von H₂:

Katalytische Hydrierungen (Kat's: Pt, Pd, Fe)

NH₃-Synthese $N_2 + 3 H_2 \rightarrow 2 NH_3$ (50% d. H₂ Verbr.)

CO zu MeOH und Kohlenwasserstoffen

Öle zu festen Fetten (Margarine)

Metalloxide CuO, WO₃, GeO₂ zu Metallen

Raketentreibstoff: Ariane V 120 t H₂(l)

Knallgasbrenner (**Daniell'scher Hahn**):

Mischen von O₂ und H₂ erst an der Düsenöffnung

Autogenes Schweißen (H₂ Überschuss reduzierend)

Autogenes Schneiden (O₂ Überschuss oxidierend)

2.5 Atomarer Wasserstoff



H-H stabilste homonukleare Einfachbindung (sigma)!

Energiezufuhr durch Erhitzen:

T = 1000 K 0.00003 % gespalten

T = 5000 K 95.5 % gespalten

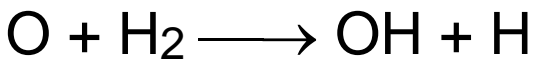
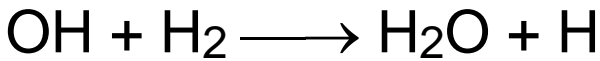
Elektrische Entladung (Lichtbogen)

In der **Langmuir-Fackel** wird die Rekombinationswärme der im Lichtbogen erzeugten H-Atome zum Schweißen höchstschmelzender Stoffe (Ta, W) verwendet

Knallgasmischung $2 \text{H}_2 + \text{O}_2$ metastabil

1. Schritt der endothermen H_2 Diss.

hemmt die stark exotherme Kettenreaktion.



Katalysator Pt / Pd verringert die Aktivierungsenergie durch Spaltung von H_2 , d.h. Chemisorption von 2 H auf der Metalloberfläche

Anwendung im „Döbereiner-Feuerzeug“:

EXP: H_2 entzündet sich an Luft, wenn es gleichzeitig mit Pt od. Pd in Berührung kommt.

Naszierender Wasserstoff H auf Metalloberflächen in "statu nascendi" gebildet, ist wesentlich reaktiver als H_2 (g):



2.6 Ionische Formen

Homolyse



H-H stabilste homonukleare E-E Bindung !

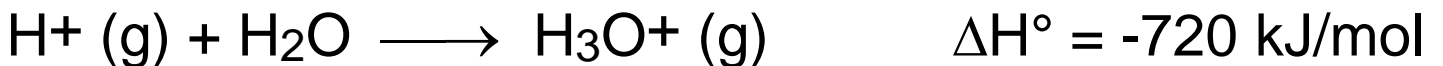


Hohe Ionisierungsenergie **IE** (Gasphase)

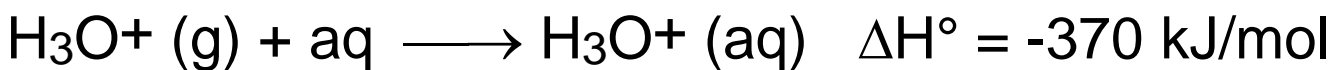


kann teilweise kompensiert werden durch

Protonenaffinität PA von Wasser

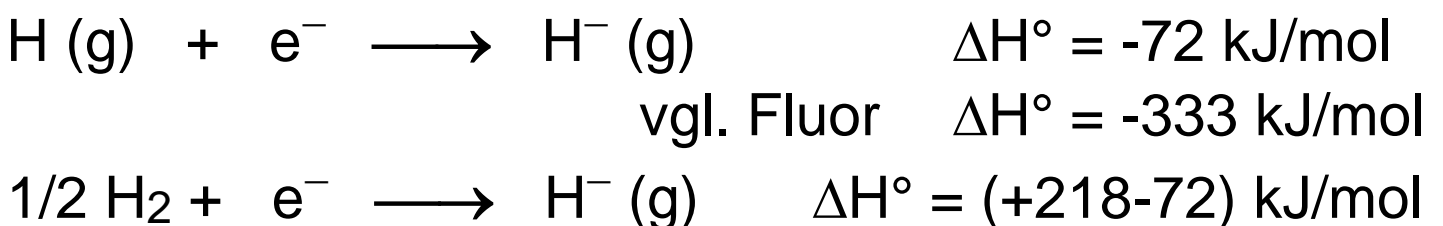


und **Solvatationswärme** des Oxoniumions



- HCl Gas keine Säure, kein $\text{H}^+(\text{g})$ Donor – erst in Wasser Bdg. v. $\text{H}_3\text{O}^+(\text{aq}) + \text{Cl}^-(\text{aq})$ d. Hydrolyse.
- H^+ in kondensierter Phase nicht existent $\rightarrow \text{H}^+$ immer an ein freies Elektronenpaar gebunden.

H (g) besitzt deutliche **Elektronenaffinität**



Salzartige Hydride bilden sich

- mit Elementen niedriger IE (Alkali, Erdalkali)
- wenn Gitterenergie zur Exothermie beiträgt

Hydridion ${}^1_1\text{H}^-$ isoelektronisch zu ${}^2_2\text{He}$ (beide gleiche Valenzelektronenkonfig. $1s^2$),

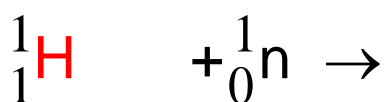
aber: 2 Valenzelektr. von H^- von einer Kernladung, bei He von 2 Kernladungen "auf Bahn" gezwungen.

- **Ionenradius von H^- riesig**, vergleichbar mit Cl^- , nicht mit kleinem He
- NaH und NaCl gleiches Gitter
- CaHCl gleiches Gitter wie CaCl_2
- weiches Hydridion polarisierbar (mehr kovalente Bindungsanteile in LiH)

2.7 Isotope des Wasserstoffs und Anwendungen

Natürliche Häufigkeit und Kernspin I von leichtem, schwerem und überschwerem Wasserstoff

Protium H

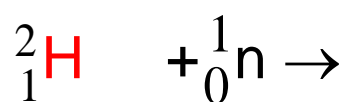


1

Proton H^+

$I = 1/2$

Deuterium D



10^{-4}

Deuteron D^+

$I = 1$

Tritium T



10^{-17}

Triton T^+

$I = 1/2$

Bei keinem anderen Element relative Massendifferenz der Isotope derart groß $M_{\text{D}}/M_{\text{H}} = 2/1$

- unterschiedliche physikal. Eigenschaften
Isotopentrennung durch frakt. Destillation / Diffusion
- unterschiedliche chem. Eigenschaften

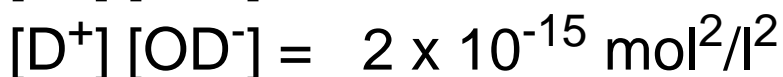
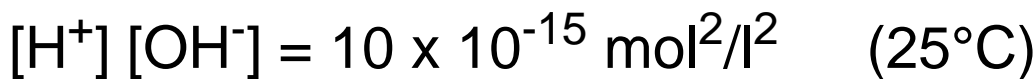
Kinetischer Isotopeneffekt: Reaktionsgeschw. deuterierter Verb. etwas **kleiner** als die gewöhnlicher H-Verb.

→ Aufklärung von Reaktionsmechanismen nach H/D bzw. H/T-Austausch

Beispiele:



H-H bzw. D-D stabilste homonukleare Bindung !



Eigendissoziation von D₂O geringer als H₂O,
Säuren DX schwächer sauer als HX

O-D·····O stärker als O-H·····O Brücken

N-D·····O stärker als N-H·····O Brücken

Basenpaare der DNA: Replikation erschwert

Gewinnung von D₂O durch chemische Reaktion

H₂O wird schneller kathodisch reduziert als D₂O:

nach Volumenreduktion durch Elektrolyse auf 1 / 2400

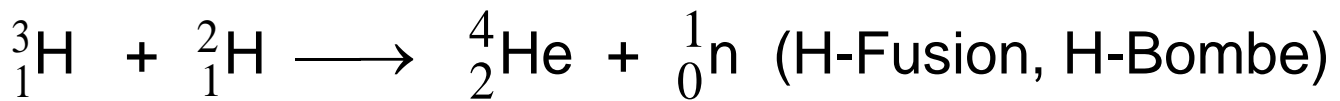
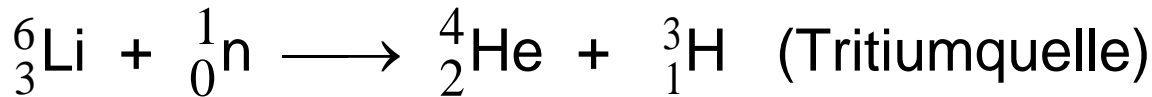
steigt der D₂O Gehalt von 0.016 % (natürlich) auf 10 %

Destillative Trennung nach Anreicherung liefert 99.9%

D₂O → D₂, HD, DCl, D₂SO₄, C₆D₆

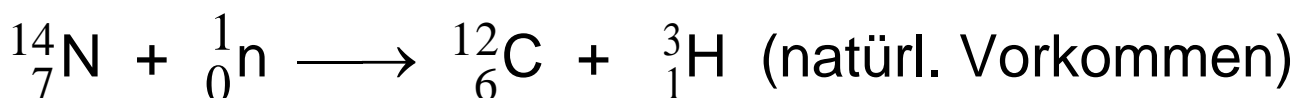
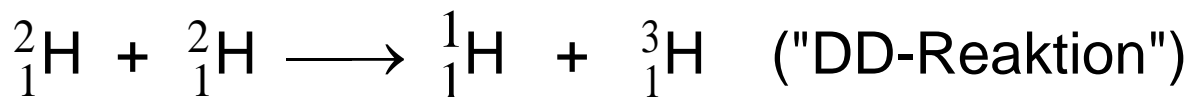
Anwendungen für Deuterium: Isotopenmarkierung, deuterierte Lösemittel für ^1H -NMR, Moderator (Bremsen) für Neutronen in Kernkettenreaktionen

LiD in der Wasserstoffbombe:



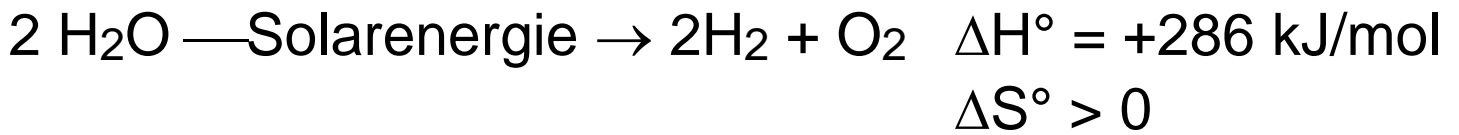
Zündung der H-Bombe mittels Atombombe für Neutronen und Temperatur.

Gewinnung von Tritium durch Kernreaktion



$t_{1/2} = 12$ Jahre, preiswertes und wenig toxisches Radioisotop, keine aufwendigen Abschirmungsmaßnahmen, da keine energiereiche α - bzw. γ -Strahlung \rightarrow gut für Markierungsexperimente, z.B. Altersbestimmung von Wein.

2.8 Postfossile Energiewirtschaft: Kopplung von Solarenergie mit Wasserstoff-Technologie



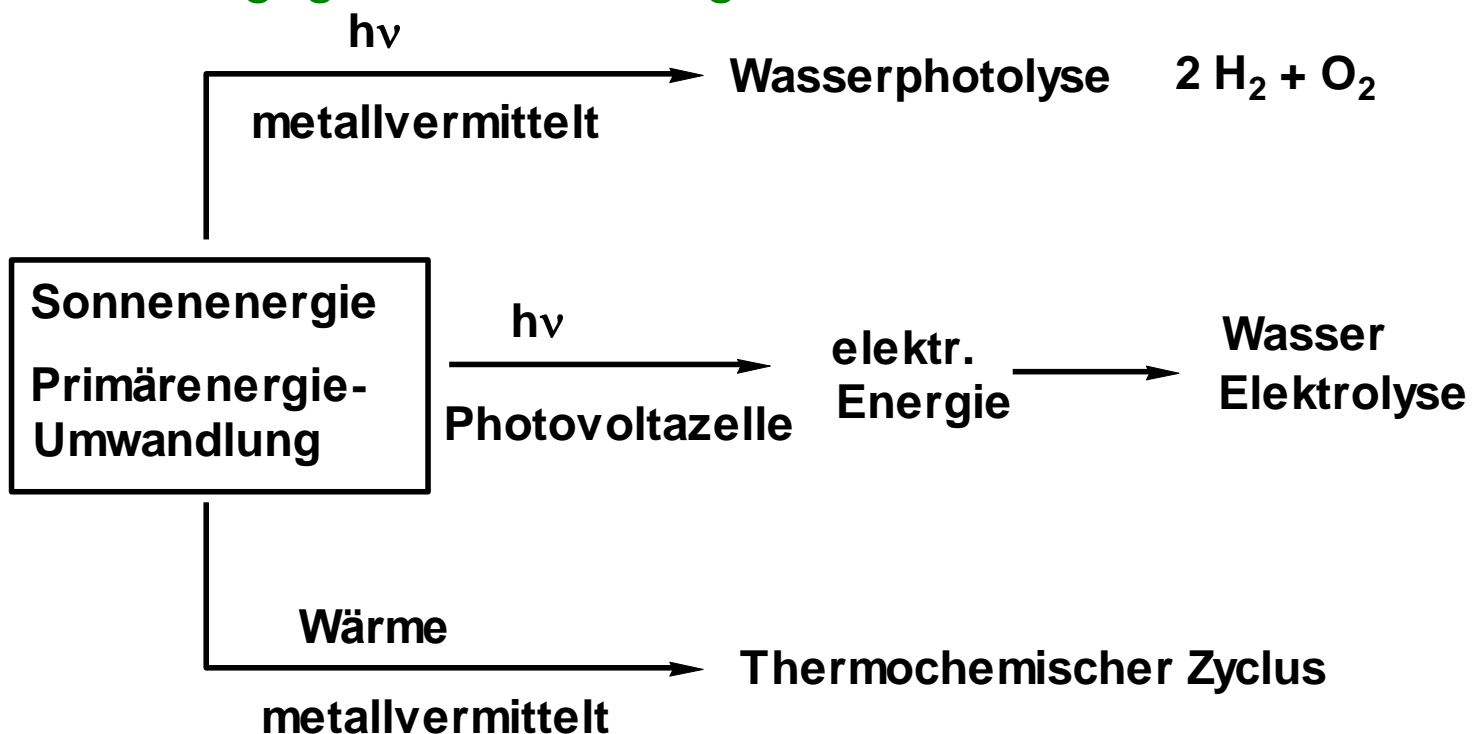
Probleme der thermischen + photochemischen Wasserspaltung:

erst ab 3500 K wird $-T\Delta S$ groß genug, um ΔH zu kompensieren $\rightarrow \Delta G \sim 0$ ab hier liegt Gl.gew. rechts

Primärschritt der Photolyse $\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{H}\bullet + \text{OH}\bullet$
erfordert $+501 \text{ kJ/mol}$ (41884 cm^{-1} , 238 nm UV Licht),
aber Wasser absorbiert kein UV Licht !

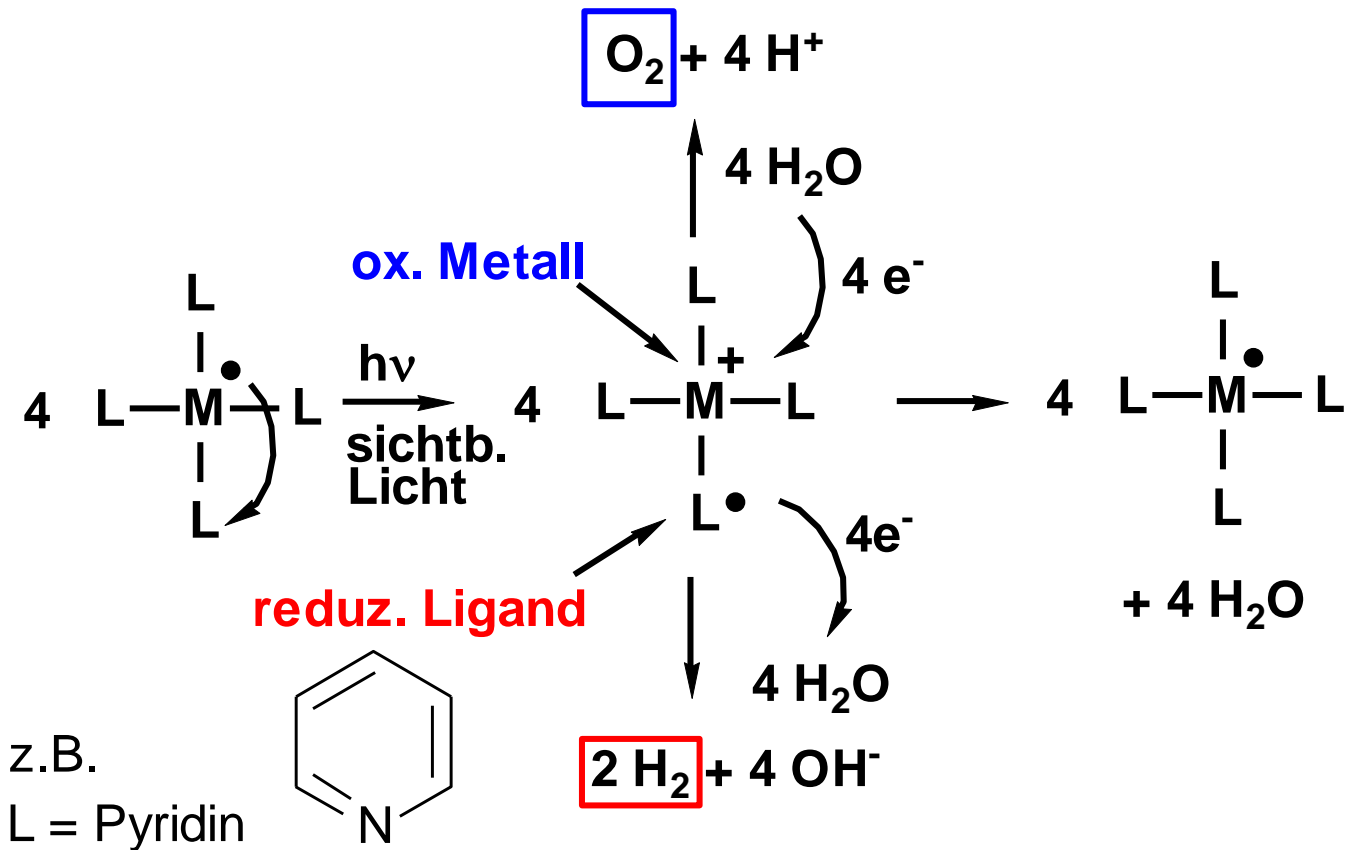
Lösungsansätze:

Forschungsgebiet der Anorganischen Chemie



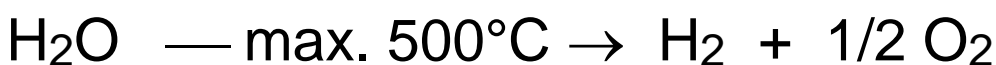
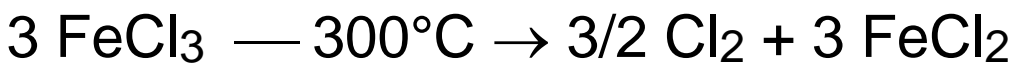
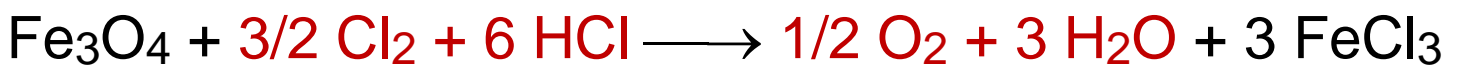
Photokatalytische Spaltung mit Sonnenlicht- absorbierenden Sensibilisator-Komplexen:

M-L mit L = Pyridin steht stellvertretend für einen Metall-Chromophorligand-Komplex

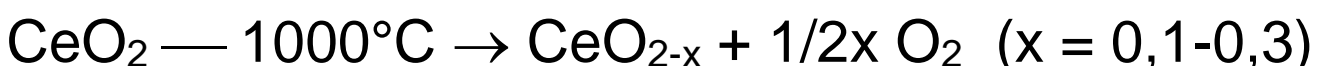


Thermochemischer Zyklus der Wasserspaltung:

solarthermisches Kraftwerk, Fokus Spiegelsystem



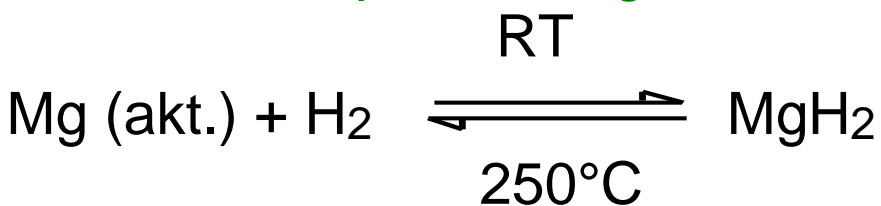
Probleme: Trennung + Materialkorrosion, daher alternativ



Problem: Sichere Wasserstoff-Speicherung

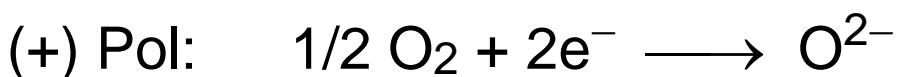
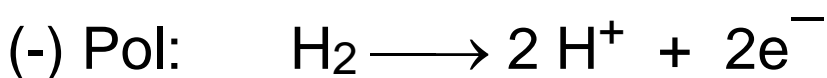
Rote Stahlflaschen im Handel (Druckminderer mit Linksgewinde) Gas auf 150-300 bar komprimiert, Permanentgas: Flüssig nur unter Kühlung (kryogener Wasserstoff -253°C).

Chemische Speicherung über Metallhydride:



LaNi_5 speichert bei RT / 2.5 bar 7 mol H_2 / mol Legierung (d.h. 14 g H_2 in 550 g Legierung).

Brennstoffzellen: Energieumwandlung chemischer in elektr. Energie, galvanisches Element:



Zellspannung ΔE 0.5 – 0.7 V (pH abhängig)

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G \text{ (verfügbare Arbeit)} = -n \Delta E F$$

H_2 -Verbrennungsmotor (= Wärmekraftmaschine mit ca. 10% geringem Wirkungsgrad $W = \Delta G/\Delta H$ als Brennstoffzelle)

2.9 Wasserstoff-Verbindungen der Elemente

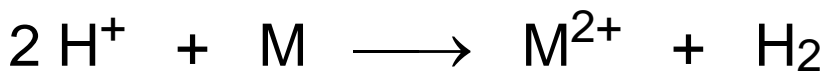
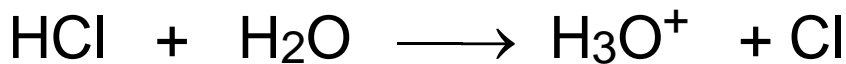
5 Gruppen A-E nach Polarität der M-H Bindung sowie nach Bindungs- und Strukturprinzipien

Basen / hydridisch				Säuren / protisch		
↓ ←	Charakter wächst				→ ↓	
LiH	BeH ₂	BH ₃	CH ₄	NH ₃	OH ₂	HF
NaH	MgH ₂	AlH ₃	SiH ₄	PH ₃	SH ₂	HCl
KH	CaH ₂	GaH ₃	GeH ₄	AsH ₃	SeH ₂	HBr
RbH	SrH ₂	InH ₃	SnH ₄	SbH ₃	TeH ₂	HI

A Kovalente Wasserstoff-Verbindungen $H^{\delta+}X^{\delta-}$

Nichtmetalle $EN > H$ ($EN = 2.2$ Allred und Rochow);
z.B. HF, HCl, H₂O, H₂S, NH₃

→ positiv polarisierter Wasserstoff ist acide (protisch) und wirkt oxidierend gegenüber Metallen, z.B.



Grenzfälle: M-H nahezu unpolar, z.B. CH₄, PH₃, AsH₃
Gruppen-Trend ↓: H-X Homolyse zunehmend leichter

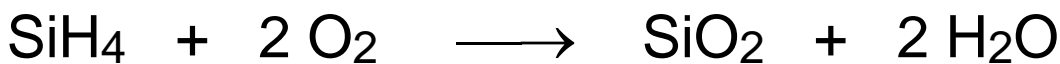
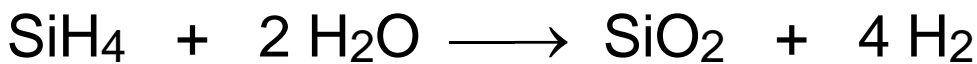
B Kovalente Hydride $X^{\delta+}H^{\delta-}$

Halbmetalle ("Metalloide") $EN \leq H$; z.B.

$(BH_3)_2$, $(AlH_3)_x$ (Elektr.mangel-Verb. Hydrid-Brücken);

SiH_4 , GeH_4 , $(H_3C)_3SnH$ (elektr.päzise, 8 VE);

flüchtig, negativ polarisierter Wasserstoff ist basisch und wirkt reduzierend z.B.



Kipp-Punkte im PSE, an denen gemäß Elektronegativitätsdifferenz sich die **Polarität von E–H** umkehrt:

von $H_3C^{-4}-H^{+1}$ nach $H_3Si^{+4}-H^{-1}$ (Gruppe 1,2,13 hydridisch)

von $H_2B^{+3}-H^{-1}$ nach $H_3C^{-4}-H^{+1}$ (Gruppe 15,16,17 protisch)

C–H, P–H Bdg. (Schrägbeziehung) nahezu unpolar.

C Salzartige Hydride

Metallkationen stark elektropositiver Metalle,

Ionengitter:

z.B. LiH, NaH, KH (NaCl-Typ), CaH_2 (CaF_2 -Typ),

starke Reduktionsmittel, hohe Gitterenergie,

CaH_2 Schmelze liefert H_2 an Anode.

D Komplex-Hydride

a) Kovalente Übergangsmetall-Hydridokomplexe
i.d.R. mit Coliganden: z.B. $\text{HCo}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$,
 $\text{H}_2\text{Rh}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$, $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{ReH}_6$.

Polarität M-H variiert von stark acide über unpolar bis hin zu hydridisch.

kovalente Komplexanionen der Übergangsmetalle,
z.B. $[\text{PtH}_4]^{2-}$, $[\text{ReH}_9]^{2-}$

b) kovalente HG-Komplexanionen $[\text{M}_y\text{H}_z]^{n-}$

Addition von H^- an hydridische Lewis-Säuren:



E Metallische Hydride (d- und f-Elemente)

Statistische partielle Besetzung der $2n$ Tetraeder- bzw. n Oktaederlücken des kubisch- (ABCABC) bzw. hexagonal-dichtesten (ABAB) Metallgitters
→ nicht-stöchiometrische Phasen,
Wasserstoff atomar im Gitter gelöst.

Eigenschaften: Metallisch, paramagnetisch, Leiter od. Halbleiter, Phasenbreite. **Anwendungen**: **Katalysatoren**

PdH_x ($x = 0.03 \dots 0.83$), $\text{TiH}_{1.0 \dots 2.0}$, $\text{CrH}_{<1}$, $\text{UH}_{<3}$.

Wasserstoffspeicher LaNi_5H_x ($x = 0 - 5$)
und Ni-Metallhydrid-**Akkumulatoren**.

3. Alkalimetalle: Gruppe 1

Li Na K Rb Cs Fr

3.1 Gruppentrends (vertikal)

Metalle geringer Dichte,
zunehmend weicher Li→Cs (nur ein VE z. Metallischen
Bdg.) und niedrigere Fp. (Li 181°C → Cs 28°C).

Elektronenkonfiguration ns^1

leicht anregbare Valenzelektronen → Linienspektrum
durch **Atomemission (Flammenfärbung)**

Li	Na	K	Rb	Cs
rot	gelb	violett	violett	blau

$M^+Cl^-(g) \xrightarrow{\Delta T} M^{*\bullet} + Cl^{\bullet}$ (*angeregte atomare Zust.)

$M^{*\bullet} \longrightarrow M^{\bullet} + \text{Lichtemission (Linienspektrum)}$

Spektralanalyse: Zerlegung des emittierten Lichtes
nach Wellenlänge durch Gitter oder Prisma

Li: 610, 670 nm

Na: 589 nm (Doppellinie, $3p^1$ (2 Spinzustände) → $3s^1$)

K: 404 blau ($5p^1 \rightarrow 4s^1$), 690 rot ($6s^1 \rightarrow 4p^1 + 4d^1 \rightarrow 4p^1$),
768 rot ($4p^1 \rightarrow 4s^1$) nm.

Elektronegativität (P.) Li 1.0 → Cs 0.8

niedrige 1. Ionisierungsenergien stetig fallend

Li +519 → Cs +377 kJ/mol

d.h. **in Gasphase** ist Cs stärkstes Red.mittel

aber: **in Lösung ist Li stärkstes Red.mittel** $E^\circ = -3.02 \text{ V}$.
 Grund: hohe Solvations- bzw. Hydratationsenergie von Li^+ beeinflusst ΔG und damit E° .

Hydratationsenergien fallen stetig: $\text{Li} -506 \rightarrow \text{Cs} -259 \text{ kJ/mol}$; Kation-Hydrate nur bei Li- bzw. Na-Salzen.

Summe beider Effekte: **Natrium ist das schwächste Red.mittel** der Gruppe (rel. Minimum bei $E^\circ = -2.71$).

Basenstärke der Oxide / Hydroxide steigt $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$
Thermische Stabilität von Carbonaten, Nitraten, Sulfaten steigt von $\text{Li} \rightarrow \text{Cs}$ (Basenstärke bzw. ion. Charakter der Oxide bei Reaktion mit Sre.anhydrid)
 $\text{M}_2\text{O} (\text{Base}) + \text{CO}_2 / \text{N}_2\text{O}_5 / \text{SO}_3 (\text{Sre.}) \rightleftharpoons \text{Salz}$

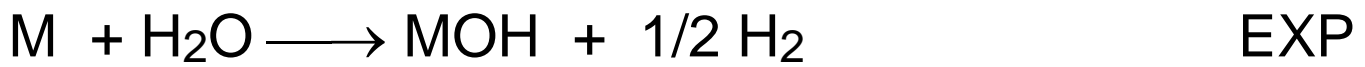
Kovalenter Anteil in der Ionenbindung steigt zum Li an: LiI am kovalentesten, CsF am ionischsten !

LiI und LiBr sind Ether-löslich, Li_2O reagiert nur schleppend mit Wasser. CsF bester Fluorid-Donor.

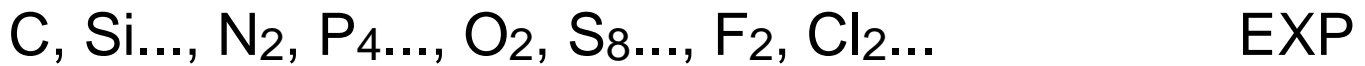
Alkalisalze i.a. gut löslich in Wasser - Ausnahmen: LiF , Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , NaHCO_3 , KClO_4 , $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_2)_6]$, $\text{K}[\text{BPh}_4]$ (\rightarrow Kalignost). Grund: Höhere Gitterenergie als Hydratationsenthalpie.

Typische Reaktion der Elemente

Mit Wasser, Alkoholen... zunehmend Li→Cs rasche Reaktion zu Hydroxiden:



Reduktion aller Nichtmetalle:



Carbide, Silicide, Nitride, Phosphide, Sulfide....

Staudinger-Aufschluss organischer Halogen-

Verbindungen mit flüssiger Na/K-Legierung: EXP



Li reagiert mit N₂ zum **Nitrid Li₃N** (Na-Cs nicht)



Nur Li + Na reagieren mit Graphit zu **Acetyliden M₂C₂**

Grund: Beitrag der hohen Gitterenergie durch Kombination der harten Anionen N³⁻ bzw. C₂²⁻ mit kleinen, harten Kationen.

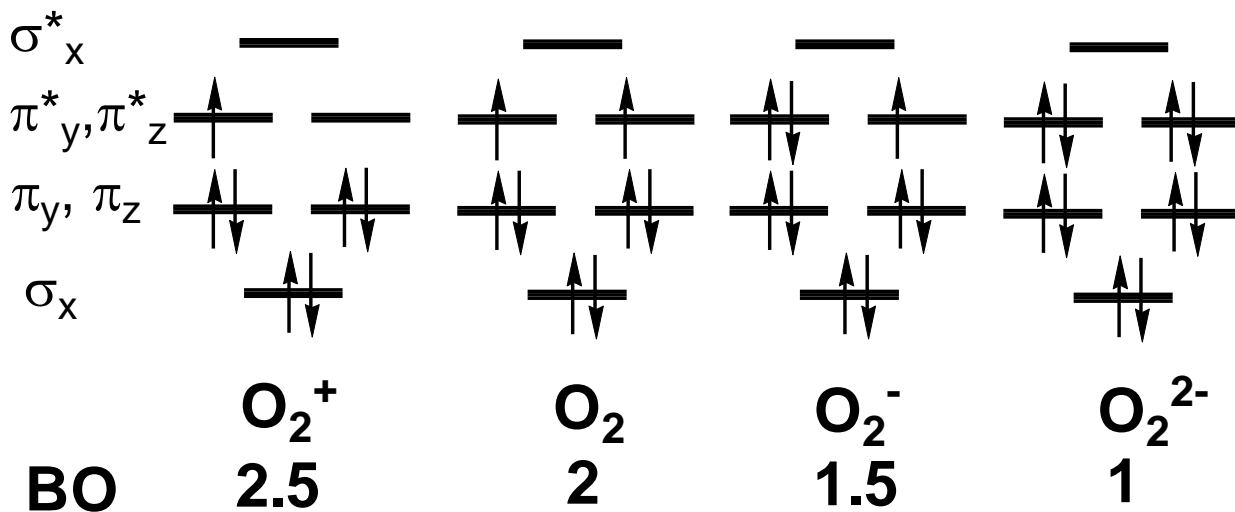
Verbrennung von M in Sauerstoff (1 bar) liefert:

Li₂O (Oxid), Na₂O₂ (Peroxid), KO₂, RbO₂, CsO₂ (Hyperoxid = früher: Superoxid). Grund: Größere,

weichere M⁺ bevorzugen zunehmend weichere

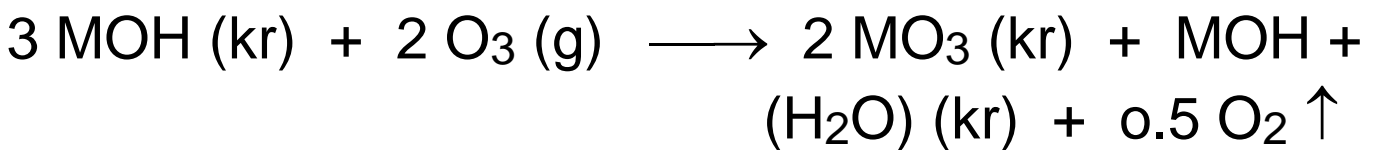
Anionen O²⁻ → O₂²⁻ → O₂⁻ zwecks Gewinn an

Gitterenergie. O-O Bindungsordnung BO:



Ozonide MO_3 ($Na^+ \dots Cs^+$, O $-1/3$)

Einwirkung von Ozon auf Hydroxide, Extraktion mit $NH_3(l)$ als Lösungsmittel



Radikalanion-Salze der Hyperoxide O_2^- und Ozonide O_3^- hydrolysieren zu instabilen "Säuren HO_3, HO_2 ", die zu Wasser und O_2 disproportionieren.

Suboxide M_xO

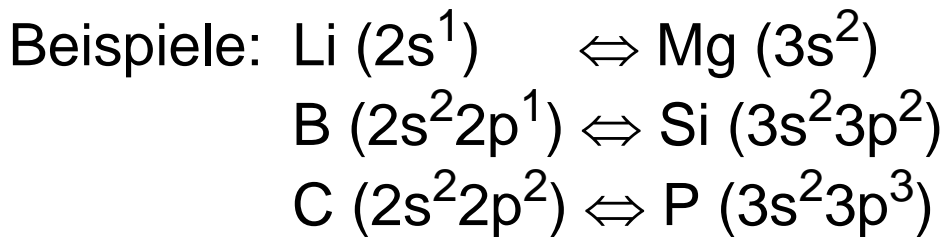
"Sub" bedeutet metallreicher als einfaches Oxid, unterstöchiometrisch O \rightarrow partiell oxidiertes Metall (Anlauffarben), Strukturelemente des Metalls: M-M-Bindungen in Metall-Cluster-Baugruppen:

z.B. $Cs_{11}O_3$ Cluster über Cs verknüpft

Rb_9O_2 Cluster über Rb verknüpft

3.2 Schrägbeziehung (diagonal):

Eigenschaften innerhalb der Gruppe können weniger ähnlich sein, als zum rechten Gruppennachbarn der darauf folgenden Periode,



Li hat mehr Ähnlichkeit zu Mg (EN, Ionenrad., weicher/harter Charakter, Ionenpotential s.u.) als zum höheren Homologen Na:

Radius Li^+ 76 pm, Mg^{2+} 72 pm (vgl. Na^+ 102 pm)

Konsequenzen aus $\text{Li} \Leftrightarrow \text{Mg}$:

- Verbrennung Li bzw. Mg liefert Oxide - Na, Ba: Peroxid
- Leicht zersetzliche Carbonate von Li bzw. Mg.
- Nitride Li_3N bzw. Mg_3N_2 d. Reaktion v. Li / Mg mit N_2 .
- Geringe Löslichkeit + Basizität der Li- bzw. Mg- Phosphate, Carbonate, Fluoride und Hydroxide.
- LiCl bzw. MgCl_2 im Gegensatz zu NaCl hygroskop.
- Li-/Mg-Iodid / Bromid in Ether löslich - NaI/Br nicht.
- Vergleichbare Struktur- und Reaktivitätsmerkmale metallorganischer Verbindungen Li-CH_3 , ClMg-CH_3 .

3.3 Entdeckung, Vorkommen und Gewinnung

3.3.1 Entdeckung

Na, K: H. Davy (1807)

Li: H. Davy (1818) Lithos = Stein

Schmelzflusselektrolyse NaOH, KOH, Li₂O

Rb, Cs: Kirchhoff + Bunsen (1861)

durch Spektralanalyse an Mineralwasser

(rubidus = dunkelrot, caesius = himmelblau).

3.3.2 Vorkommen

Li: Li[AlSi₂O₆] Spodumen,

.... ein Alumosilikat [(AlO₂)_n(SiO₂)_m]ⁿ⁻

Na: NaCl Steinsalz; NaNO₃ Chilesalpeter;

Na₂CO₃ x 10 H₂O Soda; Na₂SO₄ Glaubersalz;

Na₃AlF₆ Kryolith; Na[AlSi₃O₈] Natronfeldspat.

K: KCl Sylvin; KMgCl₃ x 6 H₂O Carnallit;

K[AlSi₃O₈] Kalifeldspat; K₂CO₃ Pottasche.

NH₄⁺: Ionenradius vergleichbar mit K⁺

Rb,Cs: in Begleitung von K

3.3.3 Gewinnung der Elemente

Li, Na durch elektrochem. Reduktion in Schmelze
 K, Rb, Cs chem. Reduktion
 Fr radiochemisch

Lithium, Natrium:

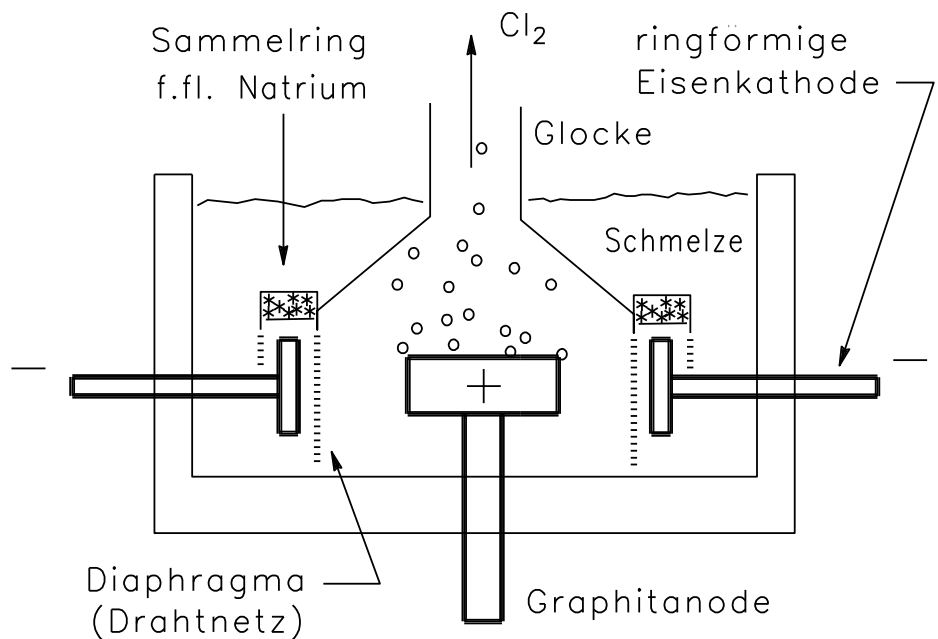
Schmelzflusselektrolyse: Eingesetzt werden eutektische Gemische von Salzen (Hydroxide, Chloride); Schmelzpunktminimum = **Eutektikum:**

Glockenverfahren

Downs-Zelle:

40% NaCl,
 60% CaCl₂
 Smp. 600°C

55% LiCl,
 45% KCl
 Smp. 450°C



Castner Zelle: NaOH Schmelze, Diaphragma

Kalium

keine Schmelzflusselektrolyse, da Kalium sich nicht als Metall ansammelt, sondern in der Chloridschmelze gelöst bleibt oder als Kaliumdampf aus der Schmelzlösung abdampft.

Statt dessen Reduktion von geschmolzenem KCl mit Natrium (funktioniert durch Verschiebung des Gleichgewichts $\text{Na(g)} + \text{K}^+ \rightleftharpoons \text{Na}^+ + \text{K(g)} \uparrow$)

Bei 850°C destilliert Na/K-Legierung (!) ab. Kalium wird aus dieser d. fraktionierende Destillation gewonnen.

Rubidium, Cäsium

durch Reduktion der Oxide oder Chloride mit Zr od. Ca im Hochvakuum (Gitterenergie von ZrO_2 , CaO hilft)

Francium nur Spuren in Natur aus ^{235}U -Zerfall (30 radioaktive Isotope !)

3.4 Verwendung

Lithium-Anwendungen

- Legierungsbestandteil für Pb, Al, Mg
- Lithiumstearat $\text{C}_{17}\text{H}_{35}\text{-COOLi}$ (Seifen, Verdickungsmittel für Öl
→ Schmierfette für Lager),
- LiOH zur reversiblen Absorption von CO_2 in Raumkapseln und U-Booten: LiHCO_3 zerfällt ..elektrothermisch viel leichter als KHCO_3
- LiD: thermonucleare Waffen
bzw. friedliche Nutzung: Kernfusion (s.o.) liefert

viermal mehr Energie als die Kernspaltung von ^{235}U ;
quasi kein radioaktiver Abfall und unbegrenzte Menge
an Rohstoffen; techn. Problem liegt bei 10^8 Kelvin.

- Organolithium-Verbindungen (Synthesereagenzien)

**Lithium-basierte Energiespeicher: Gravimetrische
Energiedichte, M_{Li} : 7g/mol!**

Li-Schwefel-Akku: Li-Anode \cap **Li-Polysulfid-C-Kathode**

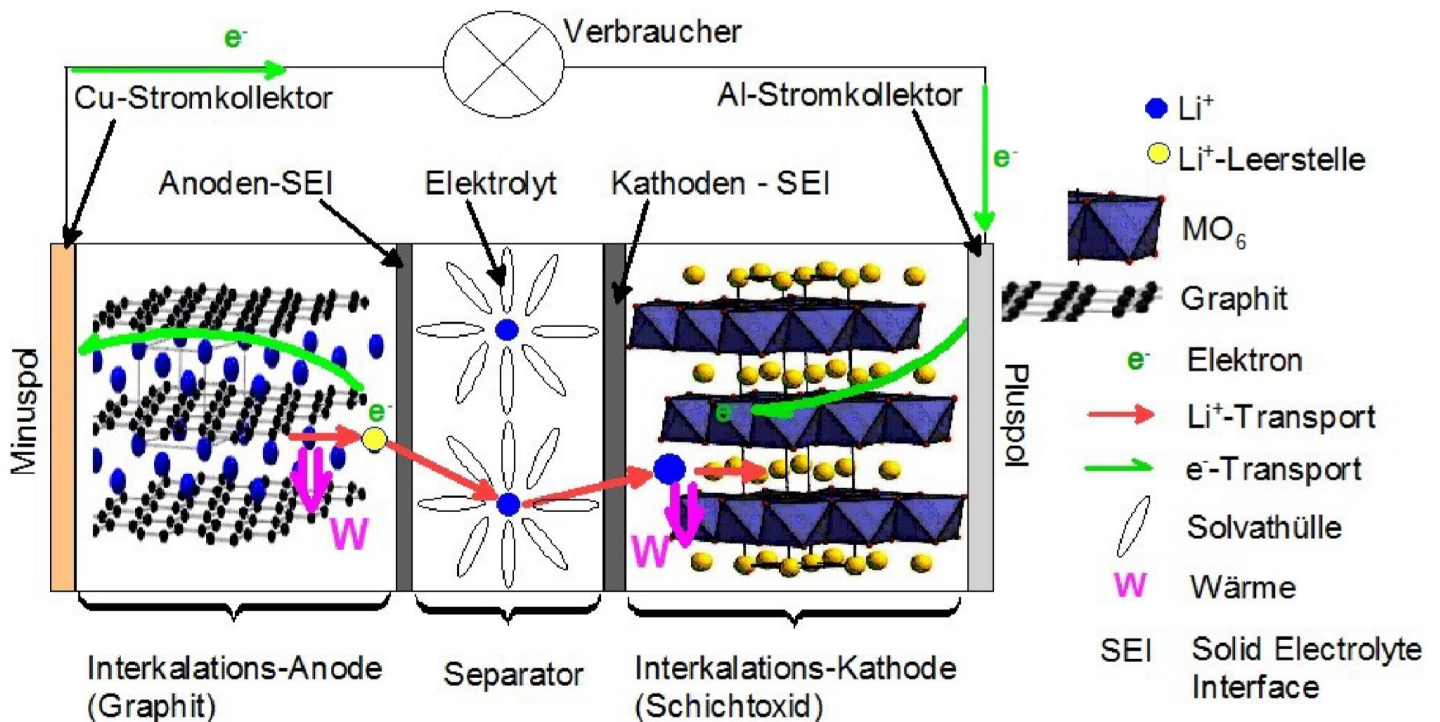
Lithiumionen-Akku (LiB): Li_aMO_2

Li-Graphit Anode \cap **$\text{Li}_a[\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z]\text{O}_2$ Kathodenmaterial**

$\downarrow + k \text{Li}^+ + k \text{e}^- \quad \text{M}^{2+,3+,4+}$ mit $x + y + z = 1$ und $a \geq 1$

$\text{Li}_a\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{Li}_{a+k}\text{Ni}_x\text{Mn}_y\text{Co}_z\text{O}_2$ (red. Form)

$\text{Li}^+ [\text{PF}_6]^-$ u.a. Leitsalze solvatisiert mit Polyethern und
zyklischen Kohlensäureestern $(\text{RO})_2\text{CO}$ als Li^+ Elektrolyte



Lithiumeisenphosphat-Akku (LFP):

entladen $\text{LiFe}^{2+}\text{PO}_4 \rightleftharpoons (\text{Li}^+ + \text{e}^-) + \text{Fe}^{3+}\text{PO}_4$ geladen

Natrium-Anwendungen:

- **Natrium-Akku** (seit April 2023 auf dem Markt)
 $\text{Na}_2[\text{Fe}^{2+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ farblos, Würfelmitten voll besetzt mit Na^+
 $= (\text{Na}^+ + e^-) + \text{Na}[\text{Fe}^{3+}\text{Fe}^{2+}(\text{CN})_6]$ **Berliner Blau**
Kathodenmaterial (Würfel halb besetzt mit Na^+ , MMCT)
- Natrium als Wärmeträgerflüssigkeit in Kernreaktoren
- früher ging 60% der Na-Produktion in die Herstellung von PbEt_4 (Antiklopfmittel f. Benzin)

$$4 \text{ Na} + \text{Pb} + 4 \text{ EtCl} \longrightarrow 4 \text{ NaCl} + \text{PbEt}_4$$
- Metallurgie (Reduktionsmittel bei der Darstellung von K, Ti, Zr etc.)
- Natriumdampfentladungslampe (gelbes Licht)

NaOH (Ätznatron) durch Chloralkalielektrolyse

Wässr. NaCl (Sole) enthält H_3O^+ , OH^- , Na^+ , Cl^- : H_3O^+ und Cl^- werden zu H_2 und Cl_2 entladen, NaOH bleibt übrig. **Wichtigste Base der Chemie!**

zu vermeiden: NaOH / NaCl Gemisch;

Vermischung von H_2 und Cl_2 (Chlorknallgas);

Disprop. $\text{Cl}_2 + 2 \text{ OH}^- \longrightarrow \text{OCl}^- + \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Daher Trennung von Anoden- und Kathodenraum in 3 techn. Varianten:

Amalgam-, Diaphragma- und Membran-Verfahren

Amalgamverfahren:

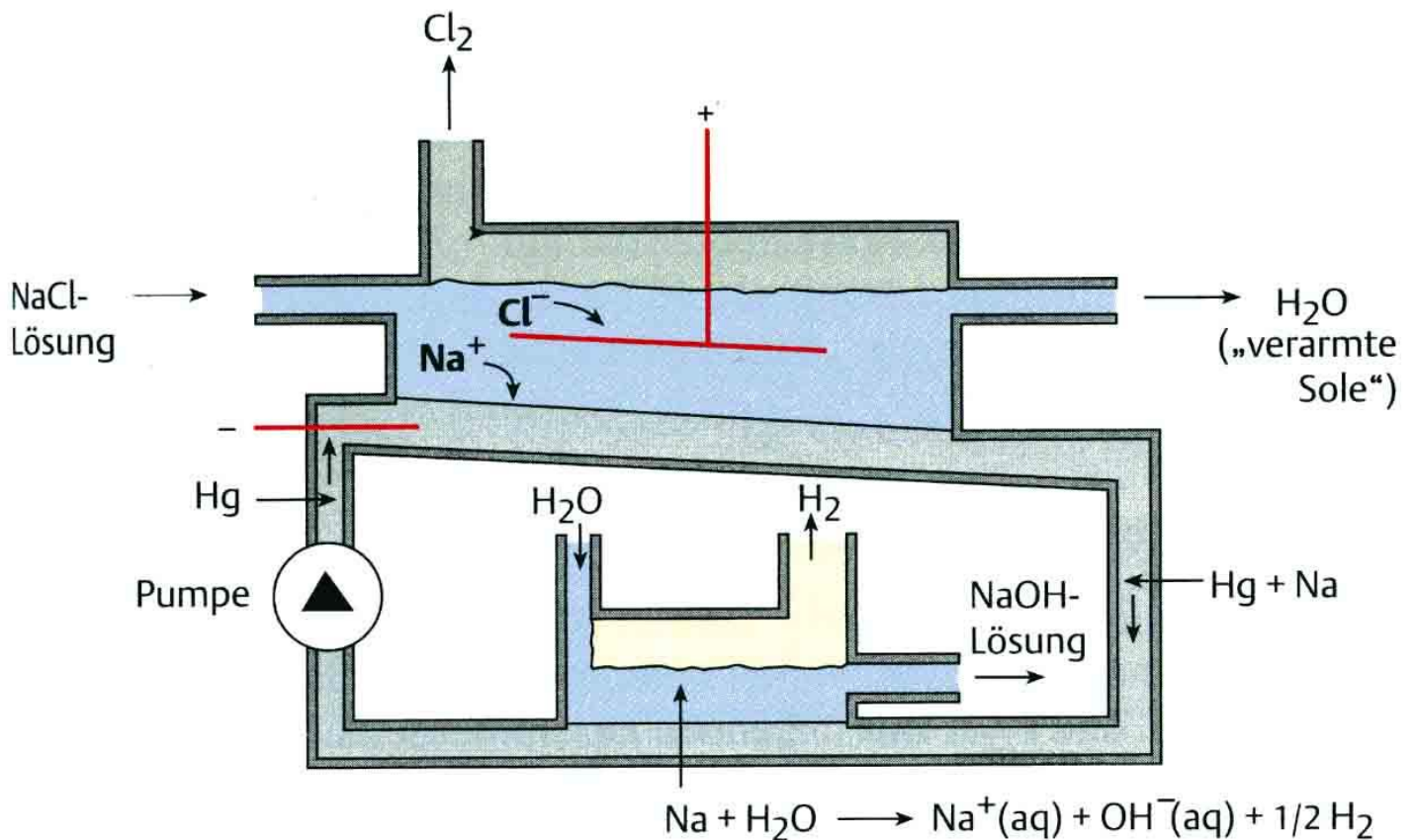
Graphitanode - Hg-Kathode

Trick: Potentialumkehr H^+/H_2 vs. Na^+/Na infolge

- hoher Überspannung von H_2 an Hg
- Verdünnung von Na im Amalgam (Nernst-Gl.)

Zersetzung von Na/Hg mit H_2O in separatem Reaktor \rightarrow Chlorid-freie NaOH

- Überspannung von O_2 an Graphit $\rightarrow Cl_2$



Quelle: Mortimer, Müller, Chemie, Thieme 12. Auflage
(im Folgenden kurz: Mortimer)

Diaphragma- und Membran-Verfahren

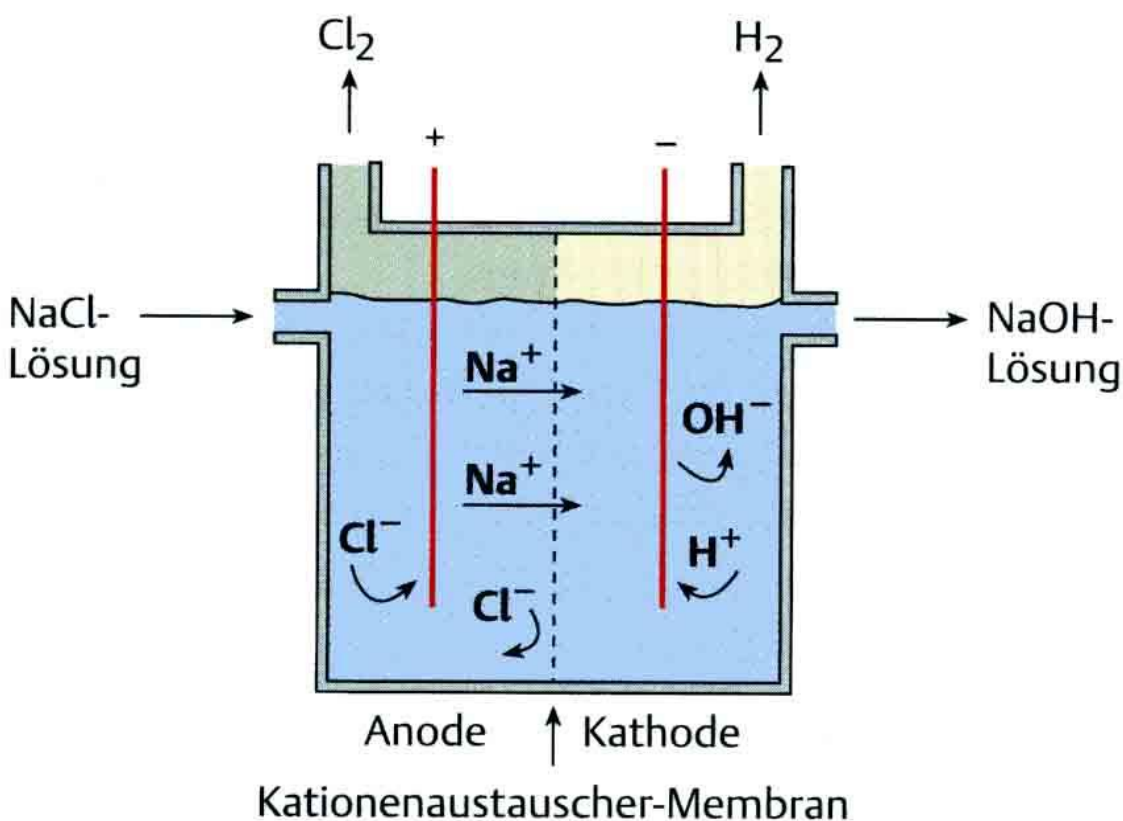
Graphitanode: $2 \text{Cl}^- \longrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \quad +1.36 \text{ V}$
 $2 \text{OH}^- \longrightarrow 1/2 \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \quad +0.82 \text{ V, pH 7}$
 hohe NaOH Konz. führt zur OH^- Entladung

Eisenkathode: $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow \text{H}_2 \quad -0.42 \text{ V, pH 7}$
 $\text{Na}^+ + \text{e}^- \longrightarrow \text{Na} \quad -2.7 \text{ V}$

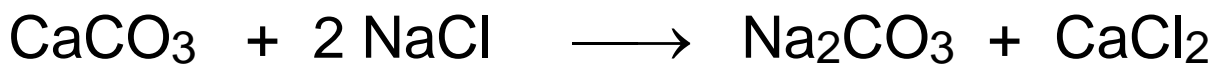
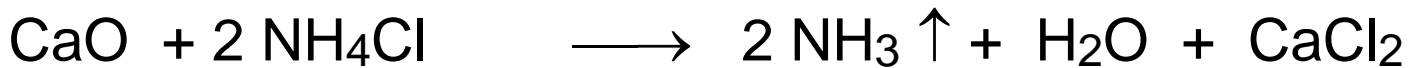
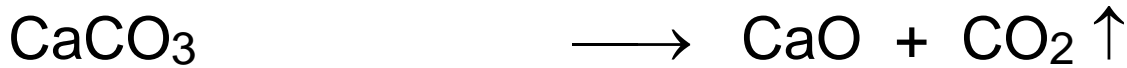
Asbest-Diaphragma, durchlässig für Sole Na^+ , OH^- , Cl^-
 verhindert Durchmischung von H_2 und Cl_2 , jedoch
 nicht von NaOH und NaCl (Nachteil).

Membran-Verfahren:

Eine Doppelmembran, 0.2 mm stark aus Nafion
 (Polytetrafluorethen-Kationentauscher mit
 $-\text{COO}^-$ und $-\text{SO}_3^-$ Seitenketten) gestattet Durchtritt von
 Na^+ , nicht v. Anionen \rightarrow Chlorid-freie 35% NaOH.



Na₂CO₃ (Soda) über Solvay-Verfahren



Umkehrung der natürlichen Reaktion durch Nutzung der relativen Schwerlöslichkeit von NaHCO₃

"Soda" **Zweitwichtigste Base der Chemie!** für Herstellung von Gläsern, Silikaten, Zeoliten u. Emaille

Kalium:

- K₂CO₃ (Pottasche) für Herstellung von Gläsern und Emaille
- KO₂ (Kaliumhyperoxid, O₂⁻) für Atemmasken als unabhängige Sauerstoffquelle (Raumfahrt, U-Boote)

$$4 \text{KO}_2 + (4 \text{CO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} = \text{Atem}) \rightarrow 4 \text{KHCO}_3 + 3 \text{O}_2$$
 (Disproportionierung von instab. "HO₂" Radikal).

Cäsium:

Cs in Photozellen (photoelektrischer Effekt)

Lösungen in Ammoniak

- Alkalimetalle (und Ca, Sr, Ba) lösen sich mit tiefblauer Farbe in $\text{NH}_3(\text{l})$.
- Gesättigte Lösung: 250 g Na / kg NH_3 bei Kp. -33°C .
- Starke Volumenzunahme (Dichteabnahme) der Lösung beim Lösen der Metalle.
- Farbe und magn. Eig. unabhängig von Metall, aber abhängig von Konzentration: blau \rightarrow bronze \rightarrow metallisch

Modellvorstellung:

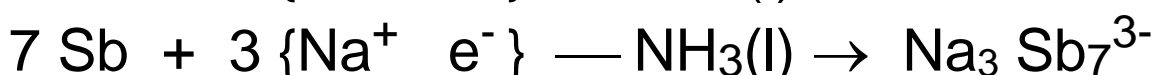
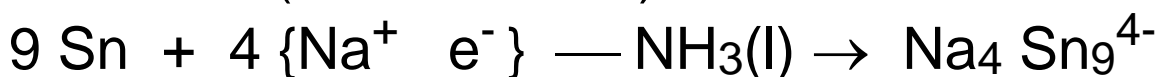
Metall dissoziiert in **solvatisiertes Elektron** (Farbe) und Na^+ :



Solvatisiertes Elektron befindet sich in einem Hohlraum bzw. Käfig aus 2-3 Ammoniak-Molekülen (Protonen auf El. gerichtet). Seine Energiezustände sind im Feld der NH_3 -Dipole gequantelt, daher diskretes Farbspektrum.

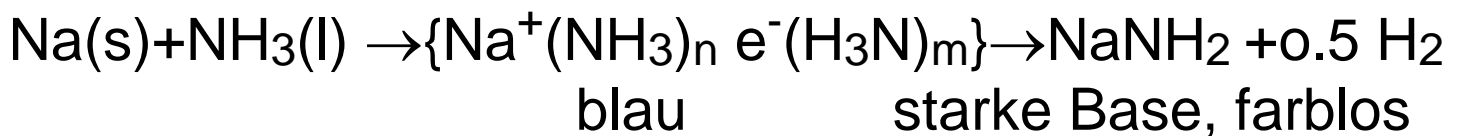
Verwendung als ideales, äußerst potentes Reduktionsmittel ("Elektronen-Reagenslösung").

Beispiel: Synthese von Käfig-Polyanionen der HG-Elemente (Zintl-Anionen)



Die blauen Lösungen sind **metastabil** in Bezug auf thermodynamisch bevorzugte Redoxreaktion unter Bildung von **Metallamid und Wasserstoff**.

Katalysatoren (NiCl₂, FeCl₃, NH₄Cl) beschleunigen den Zerfall nach:



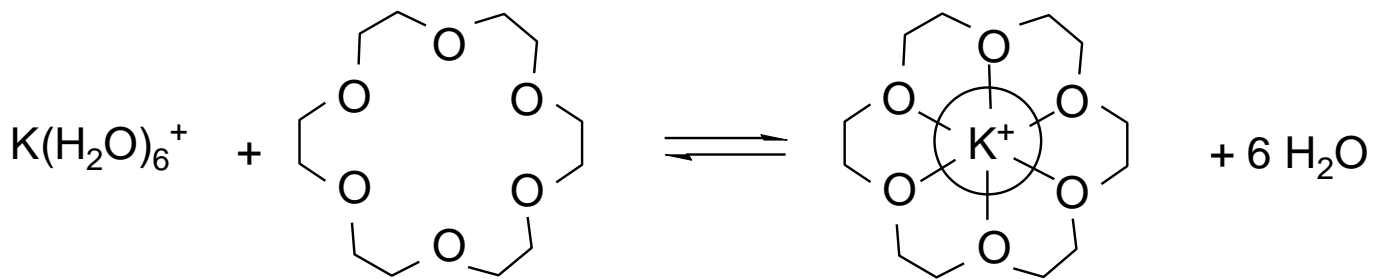
Ammoniak als basisches Lösungsmittel: In NH₃(l) ist **NH₄⁺** die stärkste Säure, **NH₂⁻** die stärkste Base



3.5 Kronenether und Cryptand-Komplexe

Polyether-Liganden: **Ringe (Makrocyclen) = Kronenether, Käfige = Cryptanden** mit definierter Hohlraumgröße

- ⇒ je nach Ionenradius extrem unterschiedlich große Komplexbildungskonstante
- ⇒ hohe **Ionenselektivität** ("Molekulare Erkennung")
- ⇒ Komplexbildung **entropisch begünstigt**:
Unordnung $\Delta S = \text{Zahl der Moleküle mit transl./rot./vibrat. Freiheitsgraden}$ nimmt zu.
 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S = -RT \ln K$



18-C-6: 18-Krone-6 (18-Ring, 6 O-Atome)

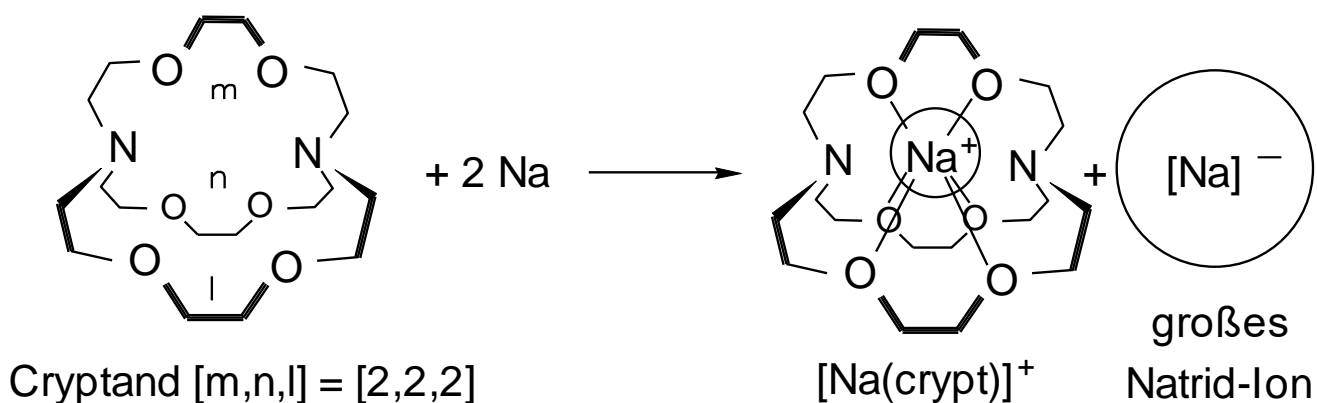
⇒ **lipophil** umgebenes Alkaliion, dadurch Löslichkeit in unpolaren Lösungsmitteln.

EXP $[K(18-C-6)]^+ MnO_4^-$ löslich in $CHCl_3$
 $\{Na\ crypt [2.2.2]\} Cl$ löslich in Benzol

⇒ **nacktes (unsolvat.) Anion**, dadurch stark erhöhte Anionenreaktivität, Nutzung bei Fest-Flüssig-Phasentransfer-Katalyse

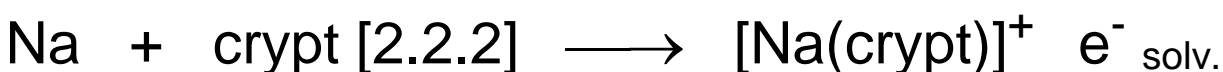
⇒ völlig abgeschirmtes Kation ⇒ nicht polarisierend

⇒ **Stabilisierung labiler Anionen**, z.B.



"Natrid" exotischer Spezialfall eines "Alkalids"

"Elektride" sind Salze solvatisierter Elektronen:



Übersicht über die stabilsten Komplexe:

Kation	\varnothing	Hydratationszahl	opt. Kronenether	Hohlraum [pm]
Li ⁺	152	25	12-C-4	120-150
Na ⁺	204	17	15-C-5	170-220
K ⁺	276	10	18-C-6	260-320
Rb ⁺	304	9	21-C-7	340-430

Cryptanden bilden 105 mal stabilere Komplexe (Cryptate) als Kronenether, am stabilsten sind:

Li⁺ [2.1.1] Na⁺ [2.2.1] K⁺ [2.2.2]

Ligand selektiert spezifisch ein Ion aus der Mischung.

3.6 Reizleitung über elektrochem. Potential Na⁺/K⁺

Na⁺ und K⁺ werden als **Komplexe mit natürlichen makrocyclischen O-Liganden lipophil** (fettliebend) verpackt und durch die Nervenzell (NZ)-Membran (Lipidmoleküle) geschleust.

Aufbau eines **Konzentrationsgradienten**, wobei im Ruhezustand die Konzentration in der NZ $[K^+]_i > [K^+]_a$. außerhalb ist und umgekehrt $[Na^+]_i < [Na^+]_a$

K⁺ Potentiale inner- und außerhalb der Zelle (E_i und E_a) sind nach Nernst abhängig von der Konzentration $[K^+]_i$ bzw. $[K^+]_a$:

$$E_i = E_0(K/K^+) + RT / F \ln [K^+]_i$$

$$E_a = E_0(K/K^+) + RT / F \ln [K^+]_a$$

Die Potentialdifferenz $E_a - E_i = RT / F \ln [K^+]_a / [K^+]_i$
 bzw. $\Delta E = E_a - E_i = -RT / F \ln [K^+]_i / [K^+]_a$
 nennt man **Membranpotential (Donnan-Potential)**, es
 beträgt im Ruhezustand der NZ ca. $\Delta E = -70\text{mV}$.

Reiz: Unter Einfluss von Neurotransmittern öffnen sich Na^+ Ionenkanäle, es kommt zum Konz.ausgleich von Na^+ und K^+ innen und außen, das Donnan-Potential bricht zusammen \rightarrow der elektr. Impuls wird weiter geleitet.

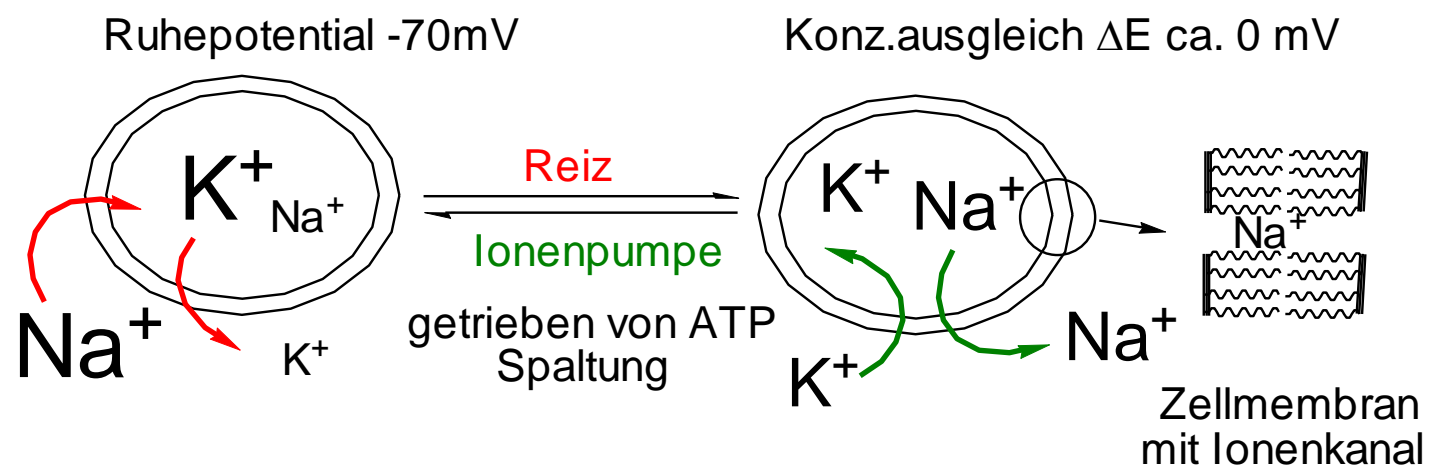
Nervenreiz = elektrochem. Depolarisationswelle

Das Ruhepotential wird durch **Na^+/K^+ Ionenpumpe** über **Schließen der Na^+** bzw. **Öffnen der K^+ Kanäle** wieder aufgebaut.

Energiequelle für den Aufbau des Konz.gradienten

$\text{K}^+ > \text{Na}^+$ in Zelle bzw. $\text{K}^+ < \text{Na}^+$ außerhalb:

ATP- Spaltung (Adenosintriphosphat).



4. Erdalkalimetalle: Gruppe 2

Be Mg Ca Sr Ba Ra

4.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $n s^2$

Elektronegativität: Be (1.5) > Mg > Ca > Sr > Ba (0.97)

Ionisierungsenergie nimmt ab

Faustregel: 1. bzw. 2. IE: $IE_1 : IE_2 \sim 1 : 2$

Be (9.3 / 18.2 eV) > Mg > Ca > Sr > Ba (5.2 / 10.0 eV)

→ zunehmend reaktionsfreudig Be < < Ba

In der Gasphase Ionisierung zu M^+ , z.B. in der Bunsenbrennerflamme, → Spektralanalyse:

Be – Mg – Ca ziegelrot Sr karminrot Ba grün

M^{2+} in Verbindungen: Hohe 2. Ionisierungsenergie wird überkompensiert durch hohe Hydratations- oder Gitterenergie.

Hydratationsenergie Be > Mg > Ca

Gitterenergie für Ba^{2+} maximal mit rel. weichen Anionen der zweiwertigen Oxosäuren Sulfat, Chromat. Hydratation von Ba^{2+} schwach → unlösliche Salze Gitterenergie von BeF_2 (hart/hart) extrem.

Ionischer Charakter wächst Be → Ba:

Be: Koordinationszahl (KZ) 4, tetraedrisch
 sp^3 (z.B. BeF_4^{2-} oder $(BeCl_2)_n$)

Mg: KZ 4 oder 6

Ca, Sr, Ba: KZ 6 - 12, typisch 8

Oxide und Hydroxide zunehmend basisch und
 zunehmend löslich $Be \rightarrow Ba$

Entsprechend wächst die thermische Beständigkeit der
 Carbonate und Nitrates $Be \rightarrow Ba$

Be reagiert nicht mit Wasser od. Stickstoff, aber...

mit Wasser reagiert zunehmend $Mg \rightarrow Ba$

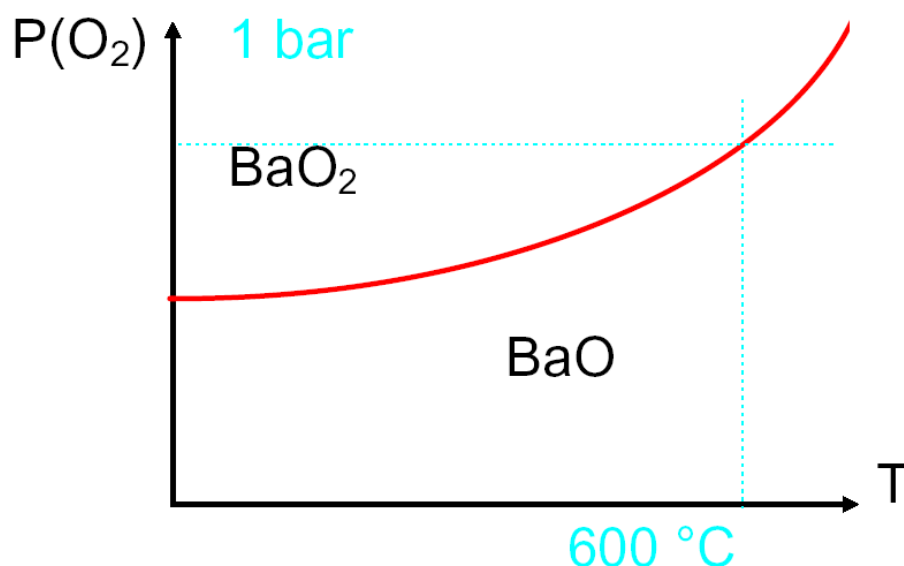
mit Stickstoff reagiert zunehmend $Ba \rightarrow Mg$

(Gitterenergie **Magnesiumnitrid Mg_3N_2** maximal).

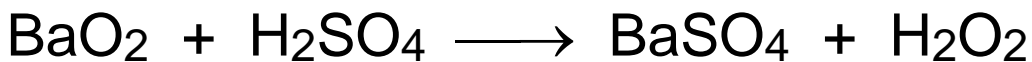
EXP: $3 Mg + N_2 \longrightarrow Mg_3N_2 \xrightarrow{H_2O} Mg(OH)_2 + NH_3$

Metalle verbrennen mit Sauerstoff zu Oxiden MO

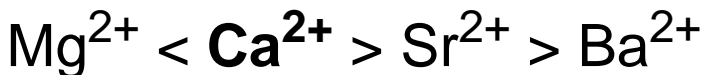
Ausnahme: $2 BaO(s) + O_2 \rightleftharpoons 2 BaO_2(s)$ exotherm
 zum **Peroxid** $K = 1$ bzw. $\Delta G = 0$ bei 1 bar, $600^\circ C$



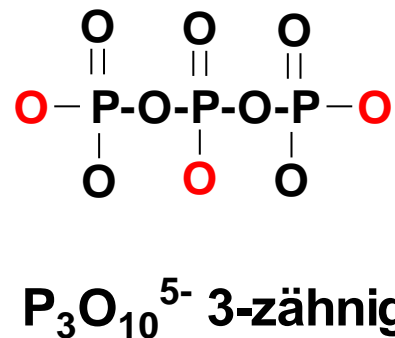
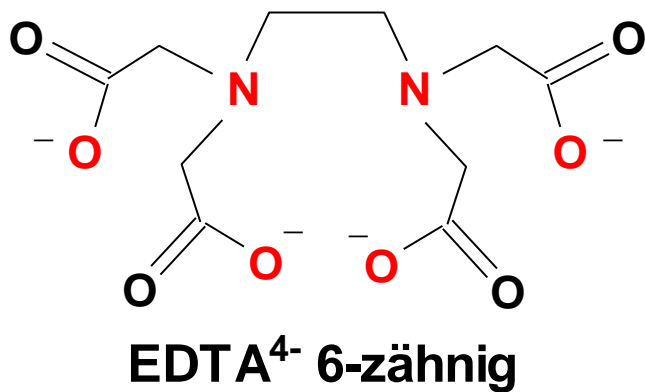
BaO₂ früher zur techn. Gewinnung von H₂O₂:



Maximum der **Komplexstabilität mit EDTA⁴⁻** bei Ca²⁺



→ mit EDTA (Ethyldiamin-tetraacetat) lässt sich Kesselstein (CaCO₃) auflösen, ebenso mit Triphosphat

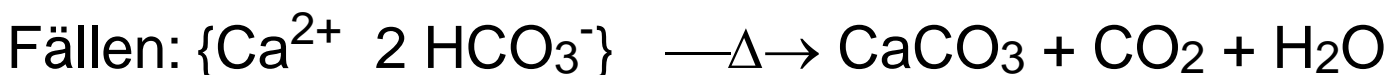
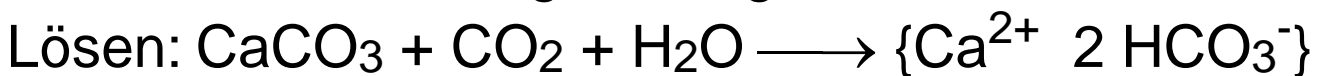


Triphosphat in Waschmitteln zur Ca-Komplexierung (Enthärtung). Nachteil: Phosphat-Dünger

→ Förderung des Algenwachstums → Eutrophierung der Gewässer (O₂-Mangel).

Temporäre Härte des Wassers: Ca(HCO₃)₂ aq.

Härtegrad: mg CaO in 100 ml Wasser



Permanente Härte: Mg²⁺, Na⁺..., Cl⁻, SO₄²⁻ ...

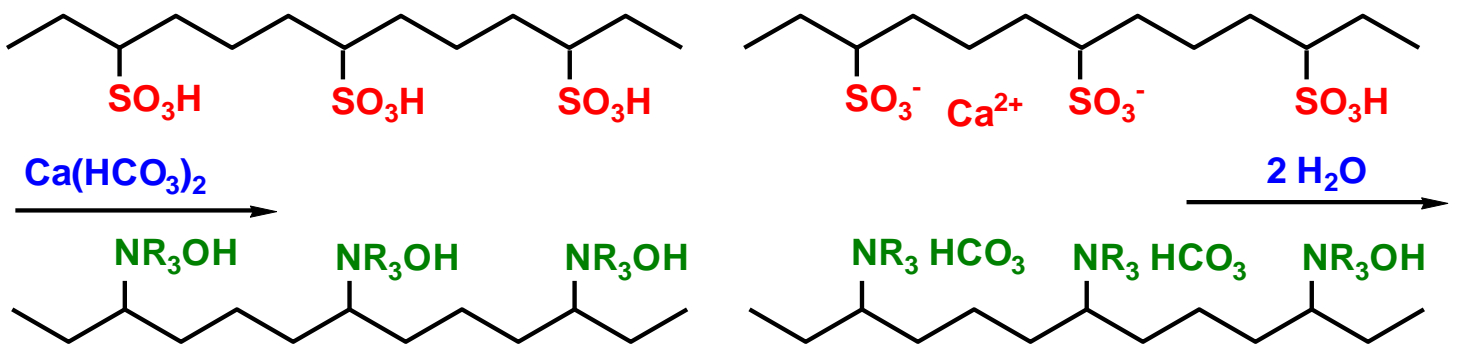
Enthärten: Destillation od. Ionenaustauscher

Kationenaustauscher:

polymere Polysulfonate (i.d.R. Polystyrolsulfonate) in der protonierten Form

Anionenaustauscher:

polymer-gebundene Ammonium-hydroxid Gruppen



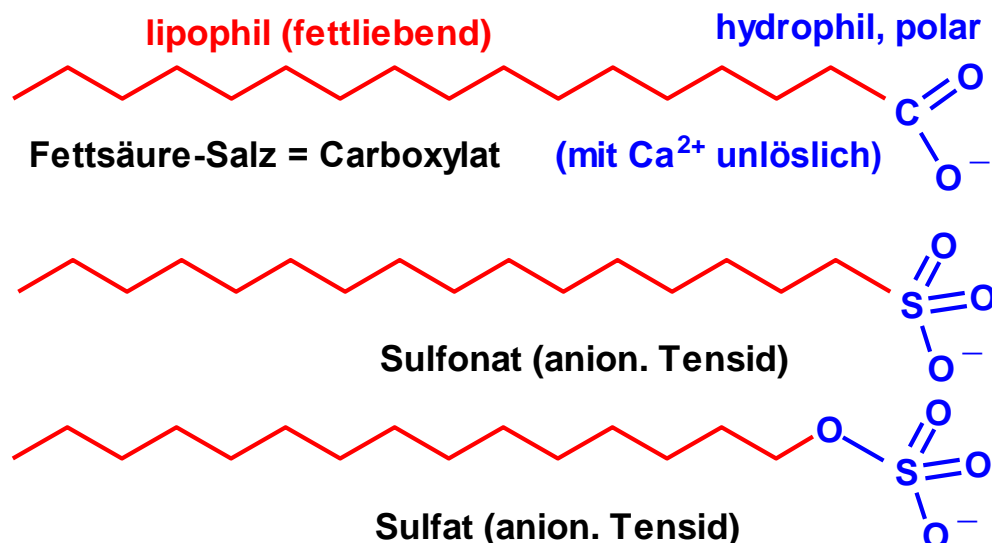
Ersatzstoffe zur Enthärtung in Waschmitteln:

Zeolithe, Polycarboxylate $\text{N}(\text{CH}_2\text{COO}^-)_3$ etc.

Problem: Schwermetallionen-Mobilisierung aus Boden

Tenside (engl. Surfactants):

EXP



Ca^{2+} und Mg^{2+} wichtige **biologische Funktionen**:

Ca^{2+} : Enzyme, Strukturgebung von Proteinen,
Knochen, Zahnschmelz = Hydroxylapatit
 $\text{Ca}_5(\text{OH})(\text{PO}_4)_3$

Mg^{2+} : Chlorophyll s.u.
Transport durch Zellmembran in Form von
Komplexen mit multidentaten O-Liganden.

Be^{2+} und Ba^{2+} giftig (Störung dieser biol. Fkt.).

4.2 Schrägbeziehung Be-Al

Eigenschaftsbeziehungen in der Periode Li-Be-B

$\text{Be}(\text{OH})_2$ und $\text{Al}(\text{OH})_3$ sind **amphoter** und zu wenig basisch, um mit CO_2 thermisch stabile Carbonate zu bilden.

Hoher **kovalenter Anteil der Halogenide BeX_2** (X = F, Cl, Br, I) drückt sich aus in:

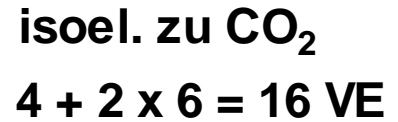
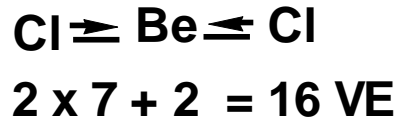
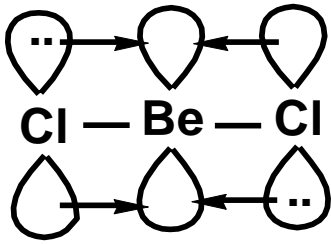
Löslichkeit der Lewis-Säuren in organ. Lsm. L als Komplexe L_2BeX_2 (vgl. LAlX_3 Schrägbeziehung).

In Wasser reagieren BeCl_2 und AlCl_3 sauer infolge Hydrolyse

Flüchtige Lewis-Säuren

$(\text{AlX}_3)_n \xrightarrow{\Delta} \text{AlX}_3(\text{g})$ subl. bei hohen Temp.

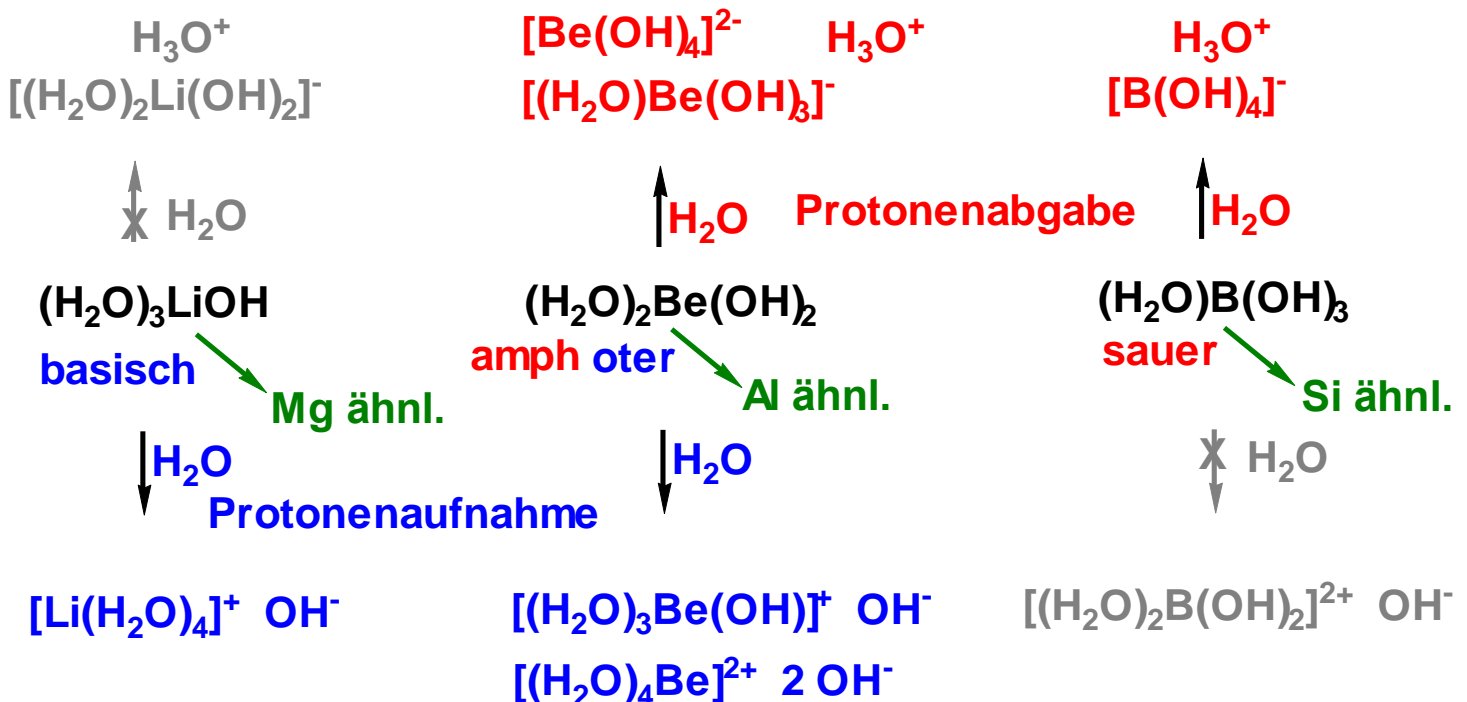
$(\text{BeX}_2)_n \xrightarrow{\Delta} \text{BeX}_2(\text{g})$ subl. bei hohen Temp.



$(\text{BeH}_2)_n$ und $(\text{AlH}_3)_n$ kovalente, polymere
Elektronenmangelverbindungen mit $\text{M} - \text{H}^{\delta-} - \text{M}$
Mehrzentrenbindungen

$\alpha\text{-BeO}$ und $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ harte kristalline Modifikationen,
unlöslich in Säuren und Basen
 $\beta\text{-BeO}$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ amphoter, löslich in Säuren und
Basen.

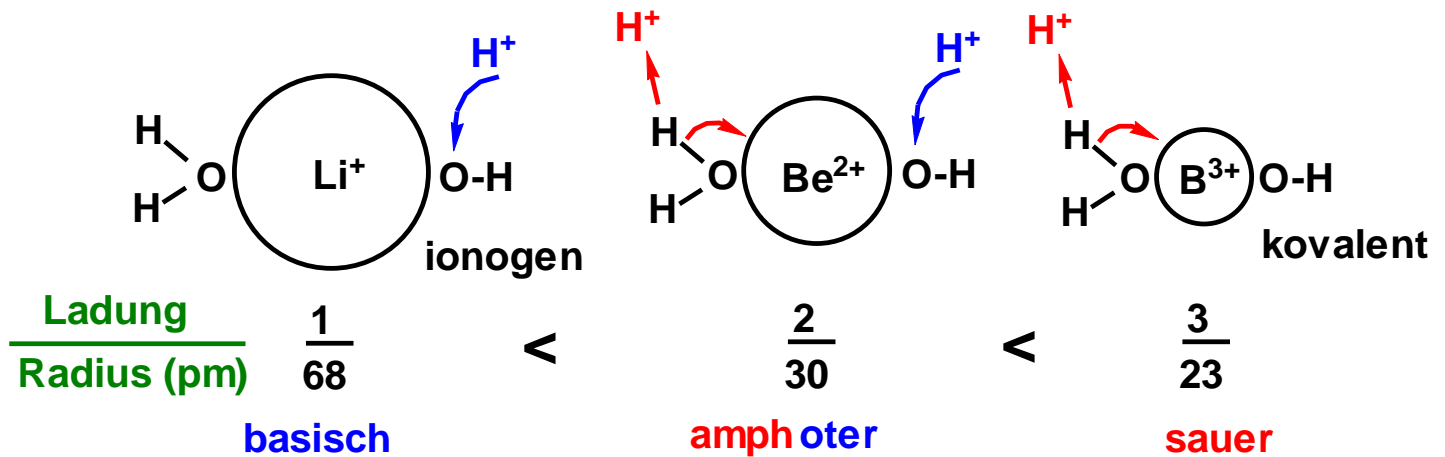
Säure/Base-Charakter von Aqua- bzw. Hydroxo-
Komplexen in Protolyse-Reaktionen



Amphoterie etwas vereinfacht ausgedrückt:



Ionenpotential IP = Ladung n^+ / Ionenradius (pm)



Je höher das Ionenpotential von E^{n+} , desto stärker die E–OH Bindung und desto Lewis-acider ist E^{n+} und desto acider ist die EO–H Bindung, insb. $\text{S}^{+6}\text{O}-\text{H}$, $\text{Cl}^{+7}\text{O}-\text{H}$!

Zunahme des IP: Zunahme der $\text{M} \leftarrow \text{O}$ Polarisation der H_2O , OH^- und O^{2-} Liganden, O stärker gebunden

Hohe Ladung, kleiner Radius: $\text{E}(\text{OH})_n$ sauer

Oxosäuren der Nichtmetalle Si^{4+} Cl^{7+}

Oxosäuren der d-Metalle Ti^{4+} Re^{7+}

Die alte Faustregel: Als Anhydride reagieren

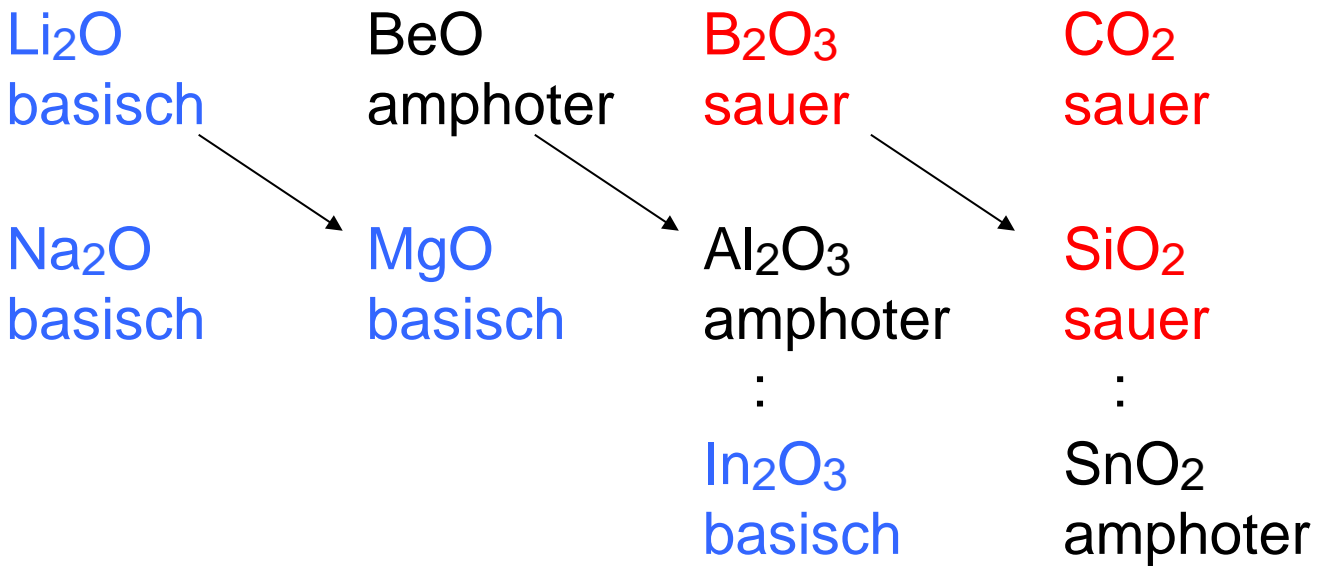
Metalloxide mit Wasser zu Basen,

Nichtmetalloxide zu Oxosäuren

muss also etwas differenzierter betrachtet werden

(vielmehr ist das E^{n+} -Ionenpotential entscheidend).

Reaktionen der Oxide (Anhydride) mit Wasser:



4.3 Vorkommen

Allgemeines Prinzip: In der Natur bilden sich in der Regel schwerlösliche Verbindungen: Carbonate, Sulfate, Silicate

Beryllium: Beryll $\text{Be}_3\text{Al}_2(\text{Si}_6\text{O}_{18})$ Edelstein gelb
Cr-dotiert \rightarrow Smaragd grün,
Fe-dotiert \rightarrow Aquamarin blau

Magnesium: Dolomit $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$, Magnesit MgCO_3 ,
Olivin Mg_2SiO_4 , Kieserit $\text{MgSO}_4 \times \text{H}_2\text{O}$

Calcium: CaCO_3 = Kalkstein, Kreide, Marmor, Calcit,
Aragonit.
 $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ = Gips,
Anhydrit $\text{CaSO}_4 \times 1/2 \text{H}_2\text{O}$

CaF_2 = Flußspat

Apatite (auch: Zahnschmelz): $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{X}$
($\text{X} = \text{OH}, \text{F}$), versch. Silicate

Strontium: Strontianit SrCO_3 , Cölestin SrSO_4

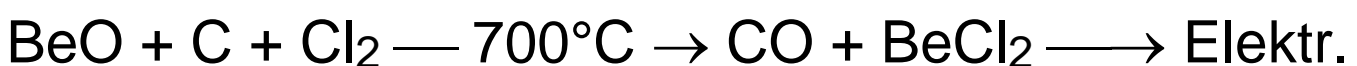
Barium: Baryt BaSO_4 = Schwerspat

Radium: sehr selten, Uranzerfall in Pechblende UO_2

4.4 Darstellung und Verwendung der Elemente

Beryllium:

Darstellung durch **Carbochlorierung** des Oxids und Schmelzflußelektrolyse von $\text{BeCl}_2\text{-NaCl}$



oder metallurgisch:

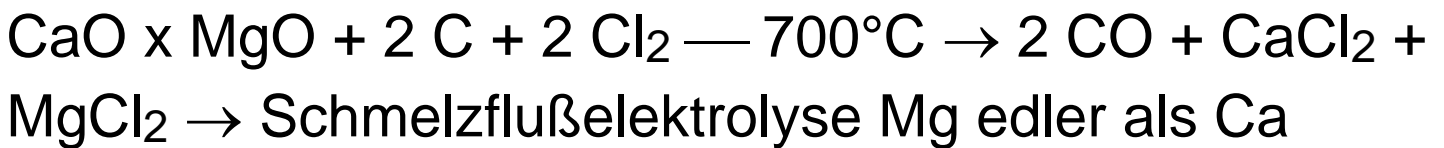


Be-Verwendung:

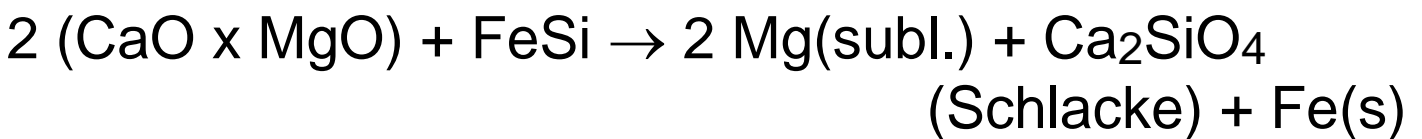
Legierungsbestandteil: Cu-Härtung (3% = 5 x härter);
Korrosionsschutz für Ni: chirurgische Präzisionsinstr.;
Moderator für Neutronen in Kernkraftwerken;
Fenstermaterial für Röntgenröhren (Durchlässigkeit!).

Magnesium:

Darstellung aus Dolomit

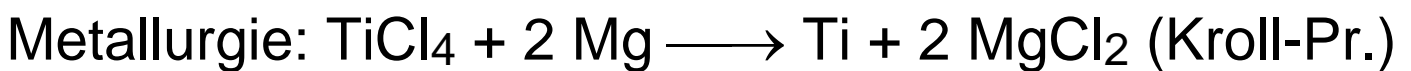


oder metallurgisch aus Ferrosilicium:

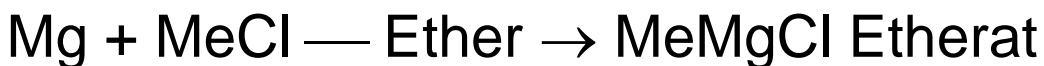


Mg-Verwendung:

Technik: Leichtmetall-Legierungen,



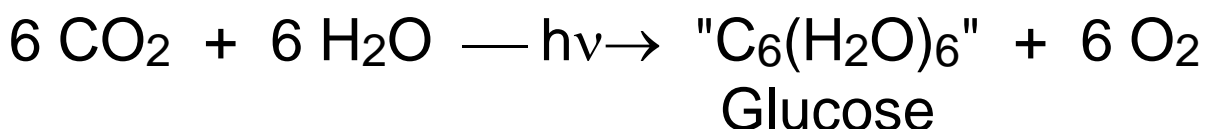
Grignard-Reagenz (Carbanion-Quelle):

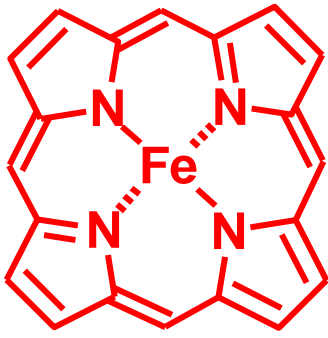


Natur: Chlorophyll

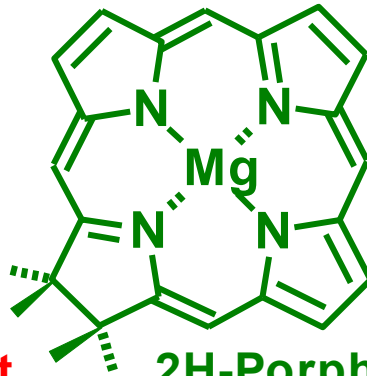
Mg-Porphyrin-Komplex (Porphyrin = subst. Porphin) absorbiert und sammelt Photonen aus langwelligem Bereich des sichtbaren Lichts und wandelt die Lichtenergie in chemische Energie um (Speicherform ATP, NADP). Die chemische Energie betreibt den Prozess der CO_2 Assimilation in den Chloroplasten grüner Pflanzen (Energiequelle allen Lebens):

Kohlenhydrat-Synthese:





**Porphin-Grundgerüst
(Häm-Gruppe)**



**2H-Porphin-Grundgerüst
("Chlorin" Lig. in Chlorophyll)**

4 Pyrrol-Ringe, C1 Brücken

18 π -Aromat

Calcium:

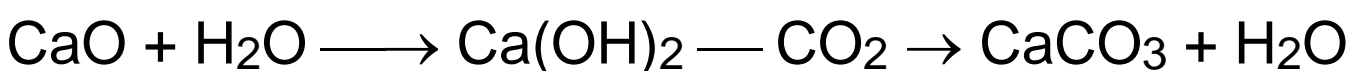
Darstellung: Schmelzflußelektrolyse von CaCl_2
als Metall unbedeutend

Verwendung der Ca-Verbindungen:

Papierindustrie: CaCO_3 (speziell gefällt) zur Papier-Veredelung (Helligkeit, Deckfähigkeit, Glätte und Glanz, Aufnahmefähigkeit für Farbe etc. bis 50% Gewichtsanteil !).

Zuckerindustrie: Ca(OH)_2 zur Fällung von Ca-Saccharat (Abtrennung von organischen Verunreinigungen, Phosphaten etc.; Freisetzung von Saccharose durch $\text{CO}_2 \rightarrow$ Fällung von CaCO_3).

Kalkmörtel:über gelöschten Kalk



Gips: Dihydrat $\text{CaSO}_4 \times 2 \text{H}_2\text{O}$ (abgebunden).

Gebrannt bei $150^\circ\text{C} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 0.5 \text{H}_2\text{O}$

(langsam mit Wasser abbindend).

Gebrannt bei $200^\circ\text{C} \rightarrow \text{CaSO}_4 \times 0.2 \text{H}_2\text{O}$

(rasch abbindend) "Stuck".

Gebrannt bei $1000^\circ\text{C} \rightarrow \text{CaSO}_4$

(totgebrannt, bindet nicht ab).

Zement: Brennen von Gemischen von Kalkstein und Ton (Alumosilikaten) im Drehofen bei $1450\text{-}1600^\circ\text{C}$.

Zusammensetzung ca. 70% CaO , 20% SiO_2 , 5% Al_2O_3 , 3% Fe_2O_3 in Form von Ca-Silikaten Ca_2SiO_4 , Ca_3SiO_5 , Ca-Aluminaten $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ und Ca-Alumoferraten. \rightarrow kristallisierende Hydrate. CO_2 aus Kalk wird durch SiO_2 ersetzt \rightarrow **CO_2 Footprint** (ca. 10% aller Emissionen).

Calciumcarbid: 10^7 t/jahr weltweit, Lichtbogen 2200°C :

$\text{CaO} + 3 \text{C} \longrightarrow \text{CaC}_2 + \text{CO} \quad \Delta H^\circ = + 465 \text{ kJ/mol}$

NaCl-Struktur mit Ca^{2+} und $|\text{C}\equiv\text{C}|^{2-}$ (isoel. N_2).

Ethin über Hydrolyse (Carbidgeruch von PH_3):

Reduktion von Calciumphosphat zu Phosphid Ca_3P_2 und Hydrolyse).

Kalkstickstoff: Gemisch aus Calciumcyanamid und Kohlenstoff = wertvoller Dünger.

$\text{CaC}_2 + \text{N}_2 \longrightarrow \text{CaCN}_2 + \text{C} \quad \Delta H^\circ = 291 \text{ kJ/mol}$

Cyanamid $[\text{N}=\text{C}=\text{N}]^{2-} \leftrightarrow [\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}]^{2-}$ isoel. zu CO_2

hydrolysiert zu $2 \text{NH}_3 + \text{CaCO}_3$

Strontium: Feuerwerkskörper

Barium: BaSO₄ Kontrastbrei für Röntgen-
diagnostik (schwerlöslich, daher ungiftig)

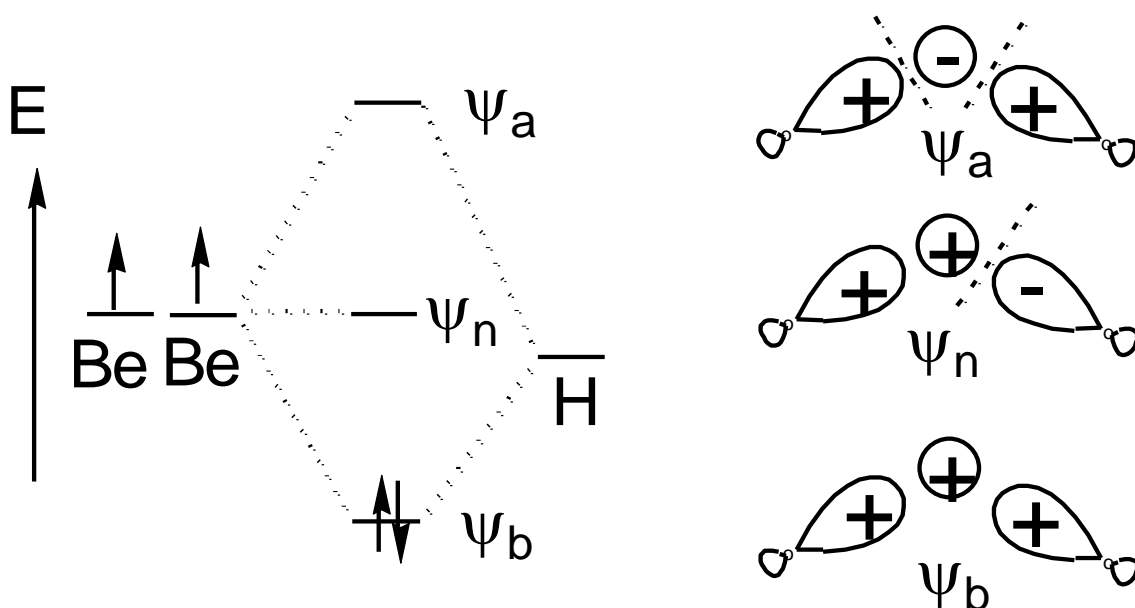
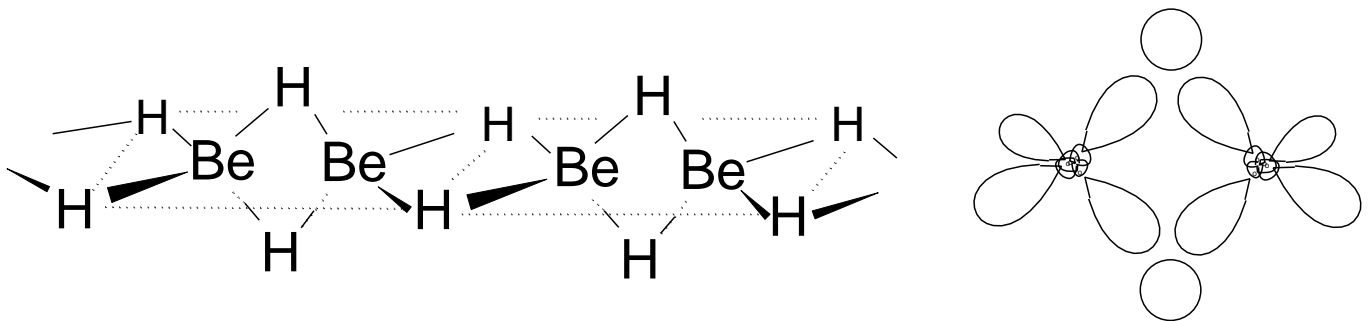
4.5 Hydride MH₂

Salzartige Hydride CaH₂BaH₂ aus den Elementen.

BeH₂ ist dagegen polymer, kovalent: endlose Kette
kantenverknüpfter Tetraeder mit

Be-H-Be 2-Elektronen-3-Zentren-Bindungen (2e3c).

Be wird sp³ hybridisiert betrachtet: 2 sp³ Hybridorb.
und ein Proton bilden die 3-Zentren-Bdg.:



MO Schema der 2e3c-Bindung

Maskierter Elektronenmangel: jedes Be besitzt 4 BHB-MO mit je zwei Elektronen ($\Sigma 8VE$). Alle bindenden MO besetzt.

4.6 Halogenide MX_2

$[BeF_2]_n$ besitzt keine Kettenstruktur, sondern eine Struktur wie das **isoelektron. SiO_2** : Winkel F-Be-F 150° (wegen Be=F Mehrfachbindungsanteilen) verhindert Kantenverknüpfung der Tetraeder (Vgl. SiO_2).

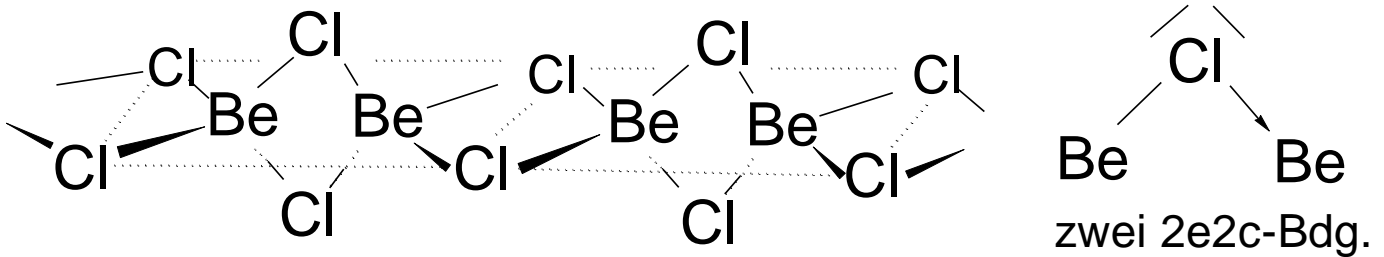
BeF_2 erstarrt glasartig (vgl. Quarzglas) und geht bei höherer Temp. über in eine kristalline Form isotyp mit α -Quarz und mit β -Cristobalit.

Mit F^- entstehen aus BeF_2 **Fluoroberyllate**, die in vieler Hinsicht den **isoelektron. Silikaten** ähneln:

- vergleichbares Ionenradienverhältnis Be/F und Si/O
- vergleichbar hohe kovalente Bindungsanteile

z.B.	BeF_4^{2-}	isoel.	SiO_4^{4-}	
	$Be_2F_5^-$	isoel.	$Si_2O_5^{2-}$	Schichtsilikat
	$Be_2F_7^{3-}$	isoel.	$Si_2O_7^{6-}$	Inselsilikat

$[BeCl_2]_n$: Lange, weniger polare, aber polarisierbare Be-Cl Bindung ermöglicht spitzen Winkel Cl-Be-Cl 98°
 → **kantenverknüpfte Tetraeder**. Unterschiedl. Brücken:
 Be-H-Be 2e3c-Bdg. aber Be-Cl-Be zwei 2e2c-Bdg.!



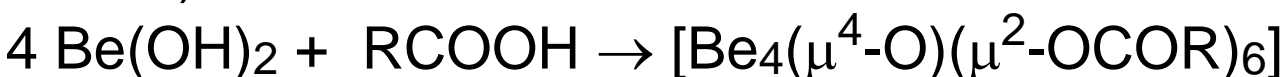
BeCl₂ **isotyp** mit SiS₂ (gleiche Struktur)

Radienverhältnis M / X bestimmt Strukturtyp :

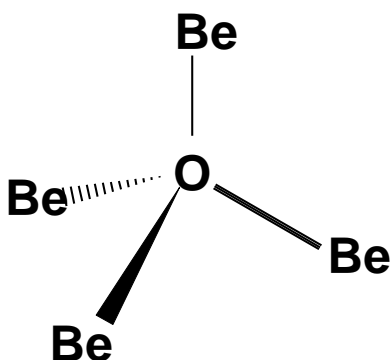
BeF ₂	SiO ₂ - Struktur	KZ = 4:2
MgF ₂	TiO ₂ -Struktur	KZ = 6:3
CaF ₂ , SrF ₂ , BaF ₂	Fluorit-Struktur	KZ = 8:4
BeCl ₂	Ketten	KZ = 4:2
restliche MCl ₂	Schichtstr. CdCl ₂ / Cdl ₂	KZ = 6:3

4.7 Oxo-Verbindungen

BeO amphoter, ab MgO zunehmend basisch (ionisch).
 "Basische Salze" des Be (z.B. Acetate, Carboxylate, Nitrate) mit schwachen Säuren:



Struktur: verbrückende Carboxylato O=CR-O oder Nitrate O=NO-O Gruppen auf allen 6 Tetraeder-Kanten



OBe₄ - Tetraeder; jedes Be tetraedrisch von 4 O umgeben.
 Flüchtig, H₂O - unlöslich, löslich in organischen Solventien ("Organische Peripherie, anorganischer Kern").

4.8 Sulfide MS

Nicht aus wässrigen Lösungen zugänglich (aufgrund Hydrolyse bilden sich Hydroxide).

Darstellung über Reduktion von Sulfaten mit Koks



Verwendung:

Erdalkalisulfide mit Schwermetallspuren (0.01% Cu, Pb...) sind **Leuchtstoffe** für Leuchtschirme, -ziffern, -röhren, Fernsehschirme... Nachleuchten bzw. Lumineszenz, Phosphoreszenz, Fluoreszenz bei Bestrahlung mit Röntgen-, α -, β - und UV-Strahlung.

5. Triele: Gruppe 13

B Al Ga In Tl

5.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^1$

Bor ist ein Halbmetall (Halbleiter), alle anderen Triele sind Metalle (Leiter).

Sonderrolle von Ga: hohe Elektronegativität, niedriger Fp., hohe Ionisierungsenergie (hängt mit Auffüllung der 3d Schale zwischen Al und Ga zusammen, d-Orbitale schirmen Kernladung weniger effizient ab).

EN: B 2.0 > Al 1.5 < Ga 1.8 > In 1.5 > Tl 1.4

3. Ionisierungsenergie IE_3 :

B 37.9 > Al 28.4 < Ga 30.7 > In 28.0 < Tl 29.8 eV

Aluminium ist in kondensierter Phase das stärkste

Red.mittel der Gruppe: In Lösung unterstützt durch Hydratationsenergie bzw. im Feststoff unterstützt durch Gitterenergie.

Keine B^{3+} Ionen (IE_3 !), restl. Elemente bilden M^{3+} aq..

Saurer Charakter der Oxide / Hydroxide / Halogenide nimmt mit Z ab:

$B(OH)_3$ sauer; BX_3 kovalente flüchtige Lewis-Säuren
 $Al(OH)_3 + Ga(OH)_3$ amphoter; MX_3 noch kovalent, fest
 $In(OH)_3 + Tl(OH)_3$ eher basisch; MX_3 ionogen, X^- L.-B.

- B_2O_3 , SiO_2 Säureanhydride, Gläser, KZ 4
vgl. Al_2O_3 (Korund): amphoter, KZ 6
- B, Si Halbmetalle (mit M' bilden sich Boride, Silizide)
Al Metall (mit M' bilden sich Legierungen).

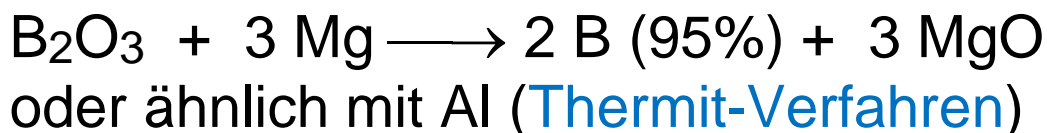
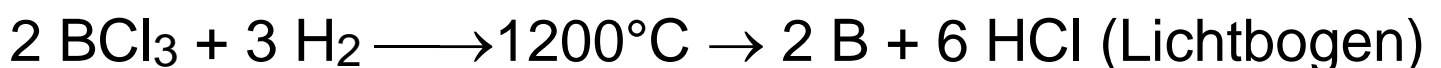
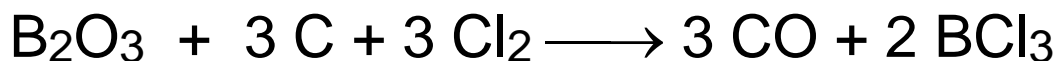
5.3 Bor

Vorkommen:

Borate, z.B. Borax $Na_2B_4O_7 \times 10 H_2O$ etwas genauer:
 $Na_2[B_4O_5(OH)_4] \times 8 H_2O$
 Borocalcit $CaB_4O_7 \times 4H_2O$
 Borsäure H_3BO_3 bzw. $B(OH)_3$

Darstellung:

reines Bor schwierig wegen hohem Fp. 2300 K.



Schmelzflusselektrolyse

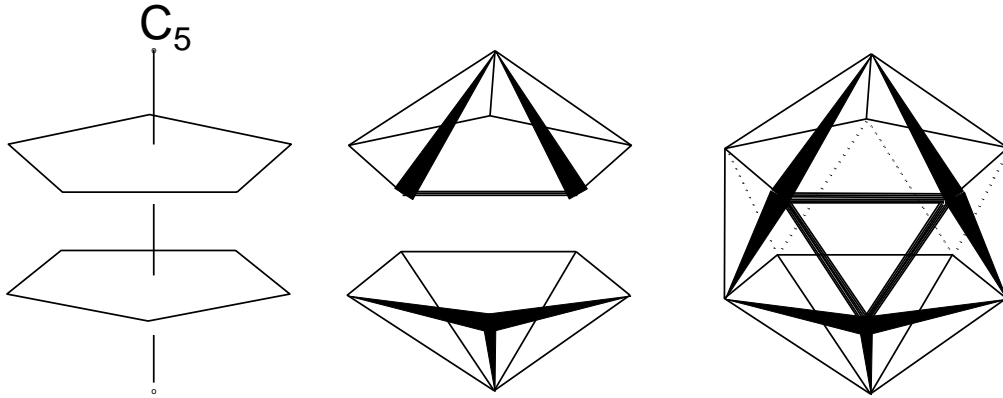


Bor durch therm. Zersetzung von Diboran oder BI_3

Elementmodifikationen:

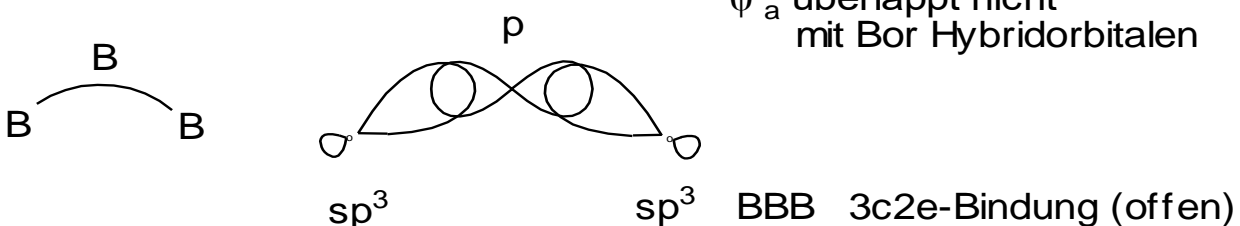
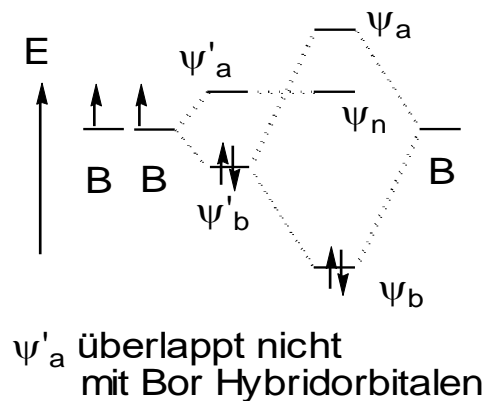
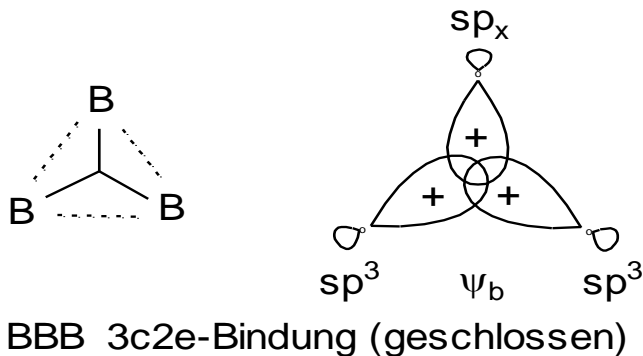
B_{12} Ikosaeder-Einheiten (12 Ecken, 20 Flächen) auf unterschiedliche Weise räumlich verknüpft.

Das Ikosaeder = einer der 5 Platonischen Körper nur von gleichen Flächen begrenzt



$n+1 = 13$ bindende (und 13 antibindende) MO = Mehrzentrenbindungen im Ikosaeder ($n=12$) erstrecken sich über den ganzen B_{12} Käfig (bindende MO besetzt mit 26 VE \rightarrow stabil).

Rest der VE = $12 \times 3 - 26 = 10$ werden für Bindung der Ikosaeder zu Nachbarn verwendet. Hierbei treten geschlossene oder offene BBB $2e3c$ -Bindungen auf:



α -rhomboedrisches Bor:

B_{12} Ikos. in kubisch-dichtester Packung (ABCABC).
6 der 12 B besitzen KZ 7 (WW zu Nachbar- B_{12} Ikos.).

β -rhomboedrisches Bor:

thermodyn. stabilste Modifikation, Struktur kompliziert:
105 B in der Elementarzelle, 12 B_{12} Ikos. um zentrales
 B_{12} Ikos. angeordnet.

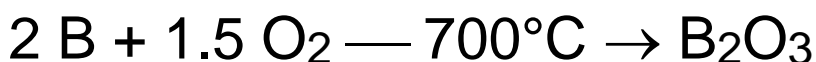
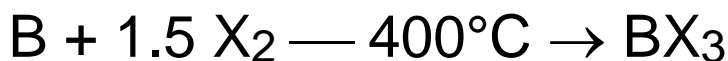
α -tetragonales Bor:

B_{12} Ikos. in hexagonal-dichtester Packung (ABAB), 1/4
der $2n$ Tetraederlücken sind mit extrahedralen B-
Atomen (KZ 4) besetzt (= " $B_{24}B$ "). Zusätzlich Ikosaeder
durch direkte B-B Bindungen verknüpft.

Die gleiche Struktur haben Borcarbid $B_{24}C$
sowie Bornitrid $B_{24}N$

5.3.1 Bor-Verbindungen allgemein:

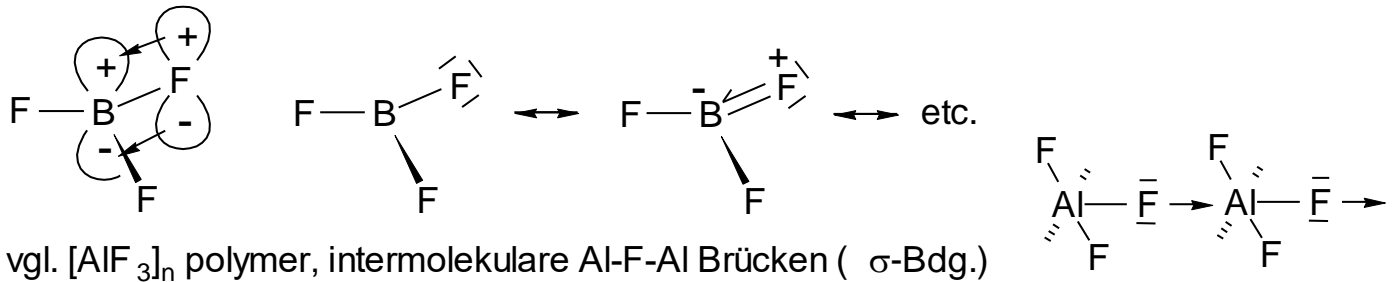
elementares Bor reaktionsträge



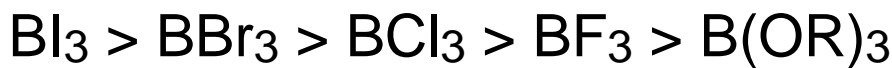
NaOH löst Bor zu Boraten

BX_3 : Elektronenmangelverbindungen mit Trend zur
Stabilisierung des Elektronensextetts
durch 4 unterschiedliche Maßnahmen:

a) durch dative p_{π} - p_{π} -Bindungsanteile zu Halogen-, O-, N- Substituenten.

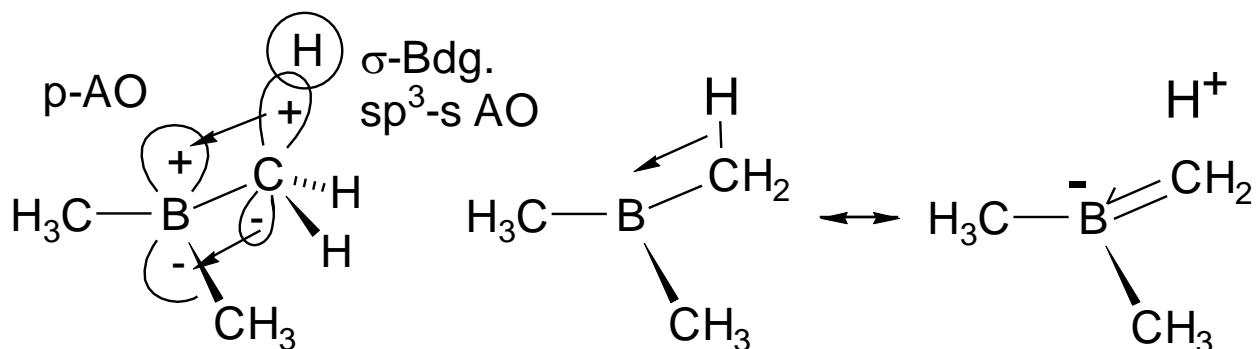


Stärke der *monomeren* (!) Lewis-Säuren:



(\rightarrow zunehmende Effizienz der p_{π} - p_{π} -Überlappung !)

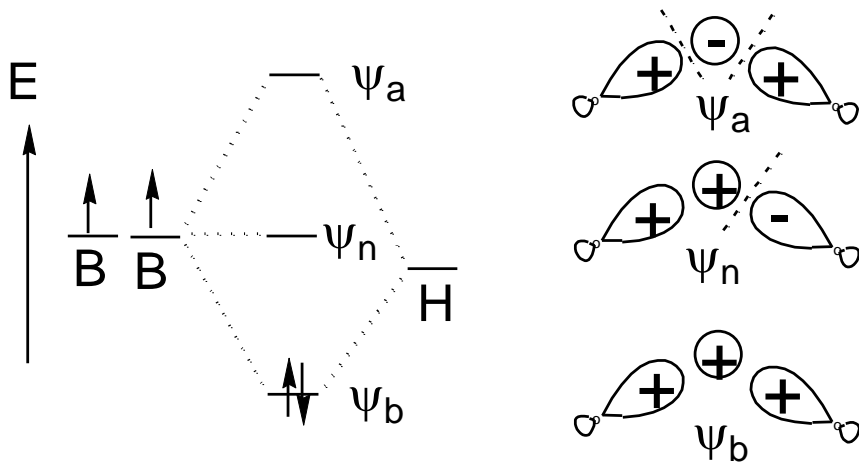
b) durch Hyperkonjugation (anomerer Effekt) in *monomeren* Triorganoborane BR_3 : trigonal-planares Bor wird sp^2 -hybridisiert betrachtet; leeres p -AO empfängt Elektronendichte aus einem coplanaren σ -Orbital einer C-H Bindung



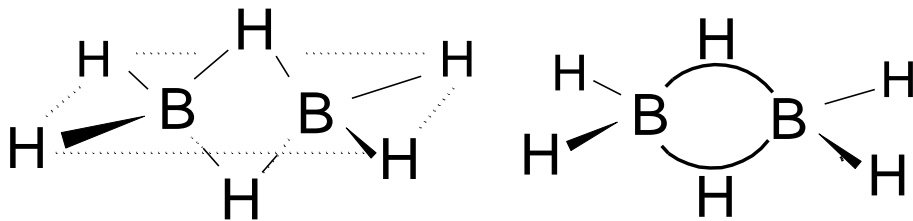
c) durch Mehrzentrenbindungen:

zwei $2e3c$ - und vier $2e2c$ -Bindungen in Diboran



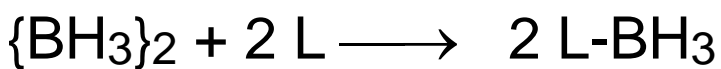
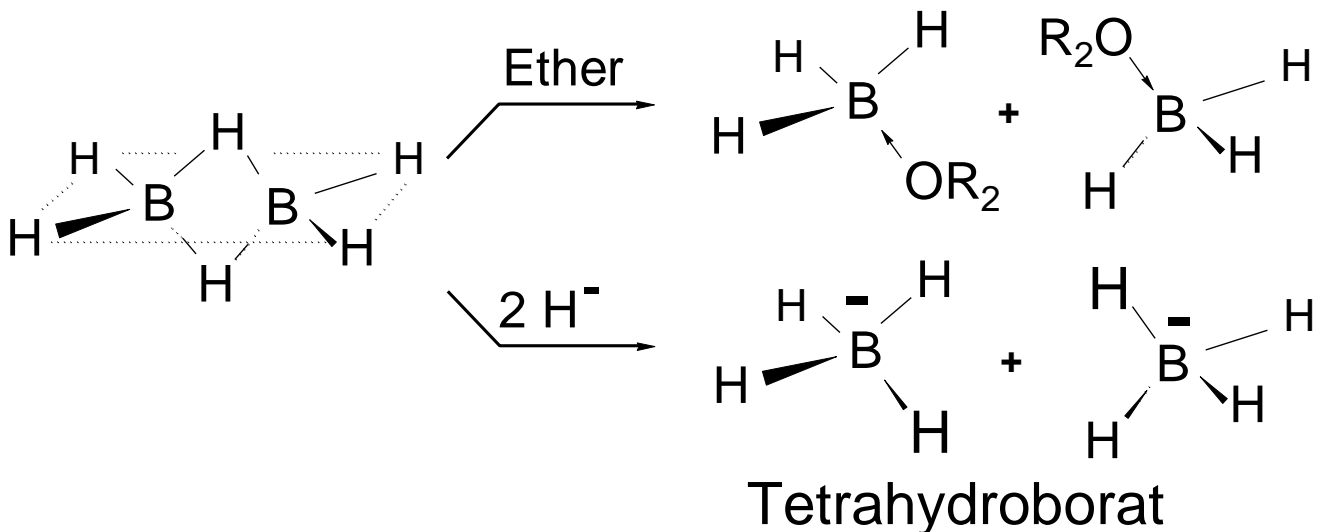


MO Schema einer 2e3c Bindung



2 kantenverknüpfte Tetraeder

d) durch Adduktbildung mit Lewis-Basen

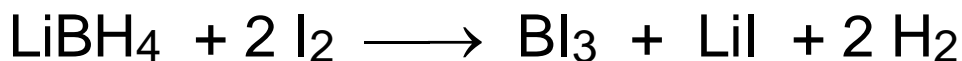
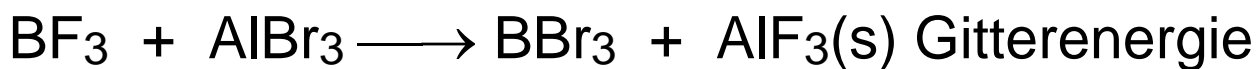
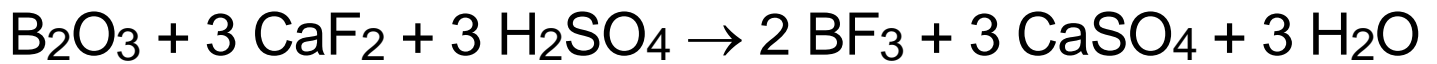


Stabilität: $\text{L} = \text{CO} < \text{OR}_2 < \text{SR}_2 < \text{py} < \text{NR}_3 < \text{H}^-$

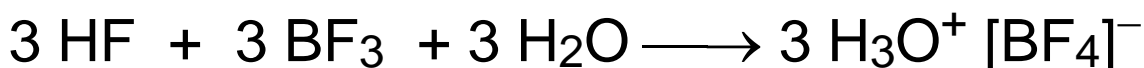
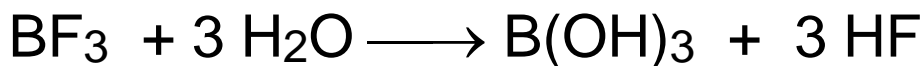


5.3.2 Bor-Halogenide

BX_3 : flüchtige, hydrolysierbare Lewis-Säuren



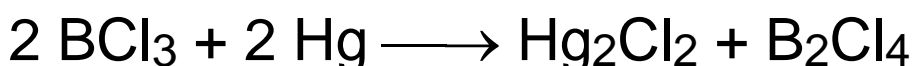
Hydrolyseneigung und Lewis-Säurestärke

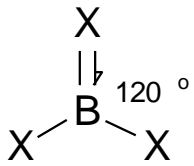


HBF_4 Tetrafluoroborsäure: Starke Säure, nur als Wasser- od. Etheraddukt stabil, schwach koordinierendes, wenig basisches Anion.

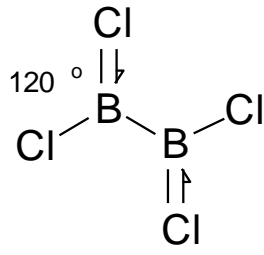
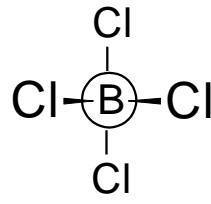
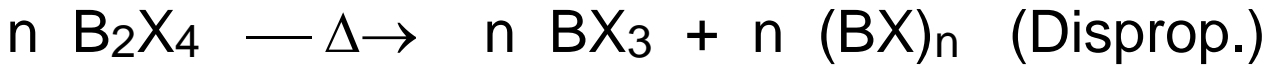
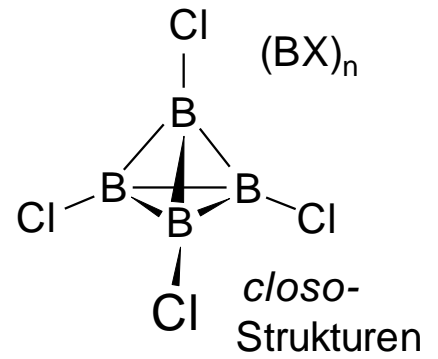
Subhalogenide (B^{+2} , B^{+1})

Elektr. Glimmentladung mit Hg \rightarrow Dechlorierung

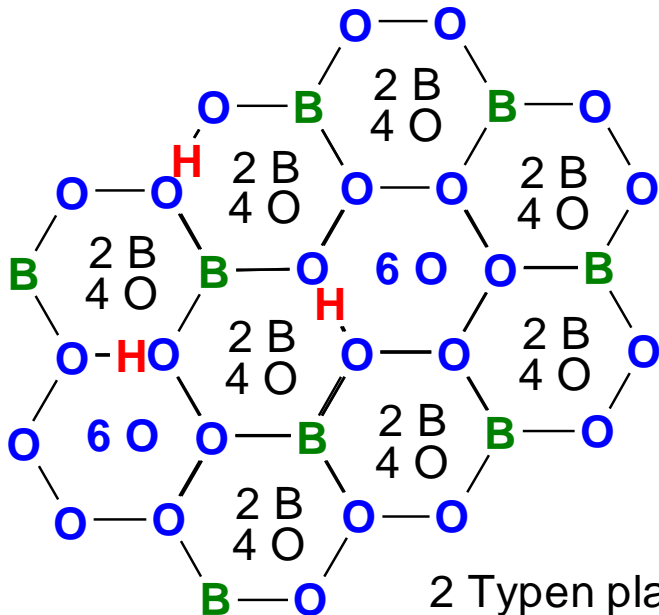
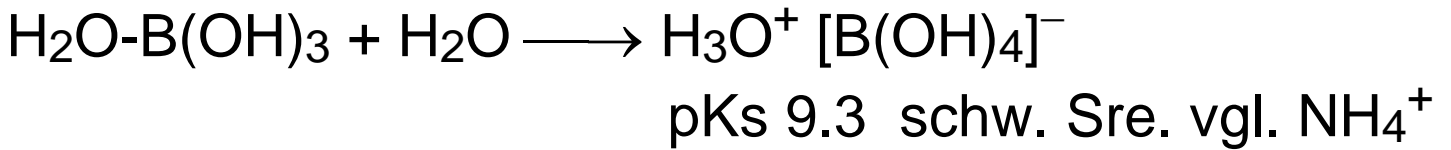
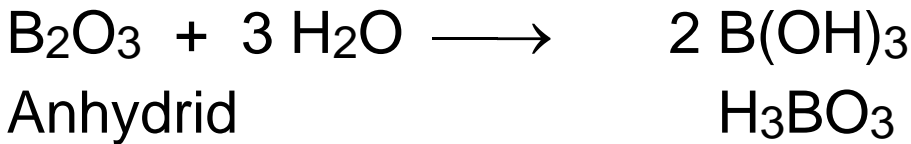




trigonal planar

planar
FeststoffAllen-artig
Gasphase

5.3.2 Bor-Sauerstoff-Verbindungen

B(OH)₃-Schichtstruktur

H-Brücken-Netzwerk



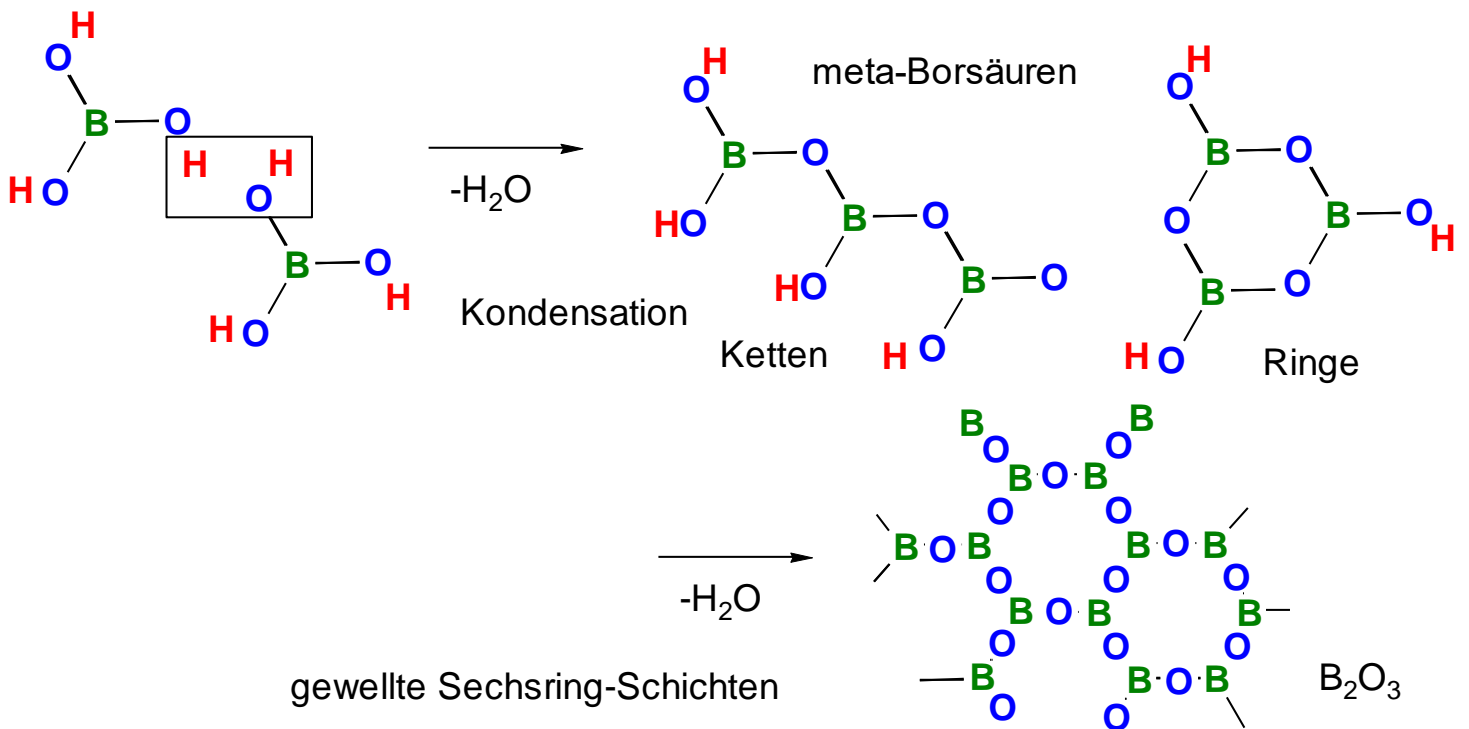
2 Typen planarer Sechsringe: 6 O und 2 B, 4 O

ortho-Borsäure (Schichtengitter, schuppige Konsistenz)



ortho-

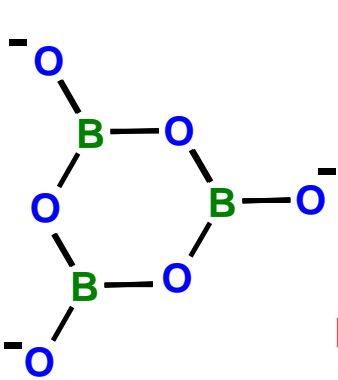
meta-Borsäuren



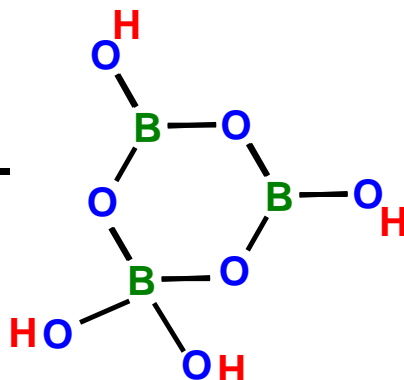
In krist. Bortrioxid wird die vierte B-Koordinationsstelle durch ein O-Atom der darüber liegenden Schicht besetzt. B_2O_3 neigt zu Bildung von glasartigen Schmelzen (vgl. Boraxperle).

Borate:

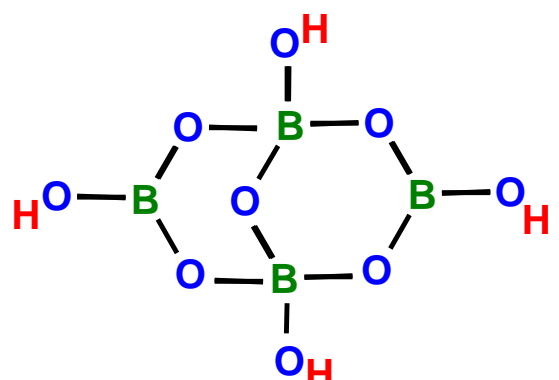
Strukturprinzipien: B trigonal-planar oder tetraedisch koordiniert, mehrkernig über Eckenverknüpfung, Protonierung terminaler BO_4 Einheiten vor BO_3 .



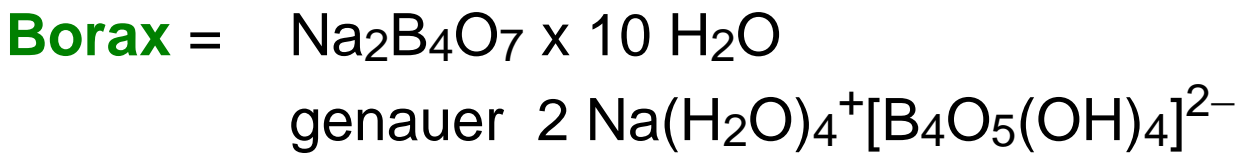
Triborate
 $[B_3O_6]^{3-}$



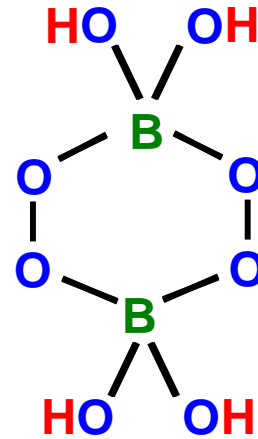
$[B_3O_3(OH)_4]^{-}$



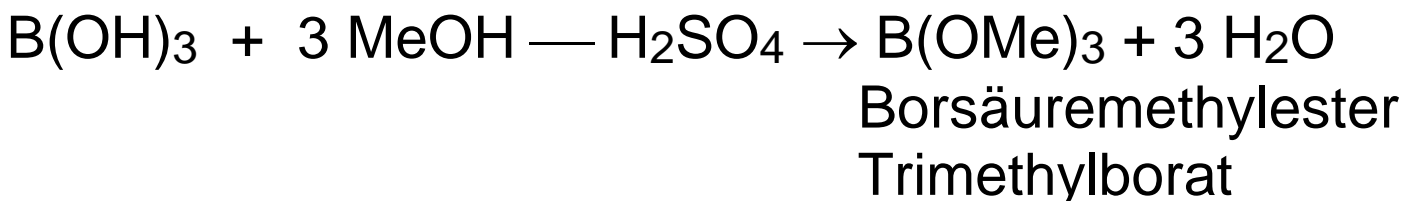
Tetraborat
 $[B_4O_5(OH)_4]^{2-}$



Perborate z.B. $[\text{B}_2(\text{O}_2)_2(\text{OH})_4]^{2-}$
 Inhaltsstoffe von Hypochlorit (OCl)-
 freien Wasch- und Bleichmitteln,
 Ersatz eines O^{2-} in Borat durch
 Peroxogruppe $[\text{OO}]^{2-}$,
 Bleiche: Hydrolyse liefert H_2O_2



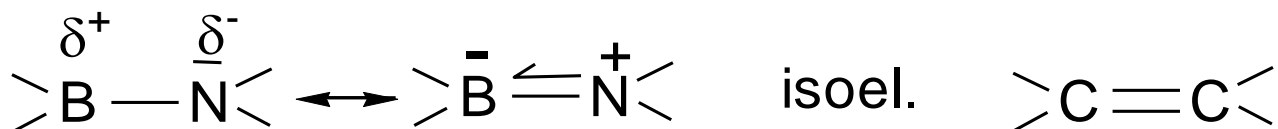
Organische Borate $\text{B}(\text{OR})_3$ = Borsäure-ester



Flüchtig, brennt mit grüner Flamme (B-Nachweis)

5.3.3 Bor-Stickstoff-Verbindungen

polare [B-N]-Einheit isoelektronisch zu [C-C]-Einheit



Ähnliche Größe und Elektronegativität von B, N und C:

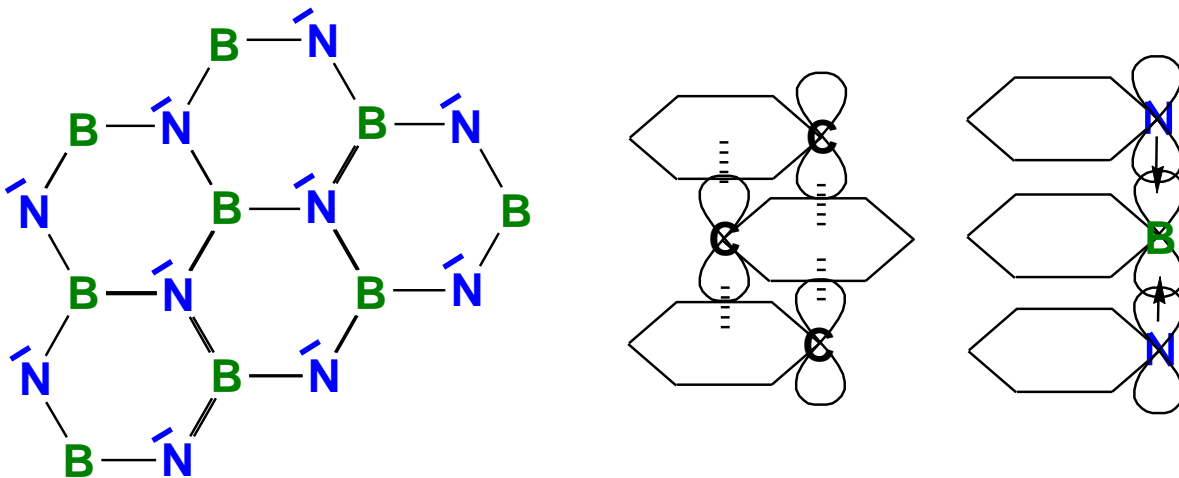
	B	C	N
Kov. Radius pm	88	77	70
Elektronegativität	2,0	2,5	3,0

BN Bornitrid:

Viele Analogien zu elementarem Kohlenstoff
Vier Modifikationen:

1. hexagonales BN

graphitähnliche Struktur, Schichten kondensierter [B₃N₃]-Ringe. Aber: Graphitschichten ABAB auf Lücke, BN Schichten ABAB auf Deckung B über N



Alle Atome sp^2 , B=N p_π - p_π -Bindungsanteile, da jedoch $EN(N) > EN(B)$ ist, sind π -Elektronen weitgehend an N lokalisiert

→ BN farblos, nichtleitend, nicht brennbares, hitzebeständiges Schmiermittel.

2. kubisches BN

Zinkblende-Struktur analog Diamant. Zweithärtestes Material nach Diamant jedoch oxidationsbeständiger.

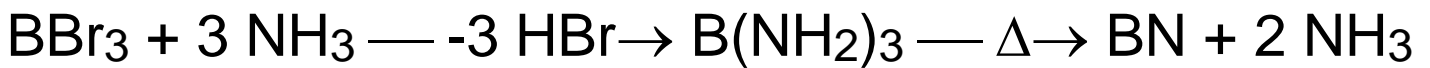
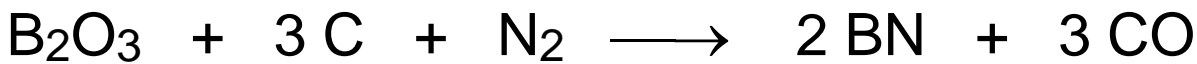
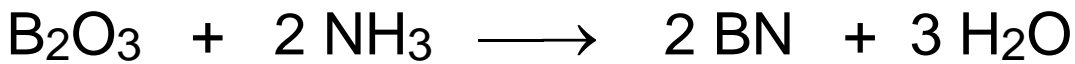
→ Schleifmittel

hex. BN — 80 kbar, 1800°C → kub. BN

3. metastabile Wurtzit- bzw.

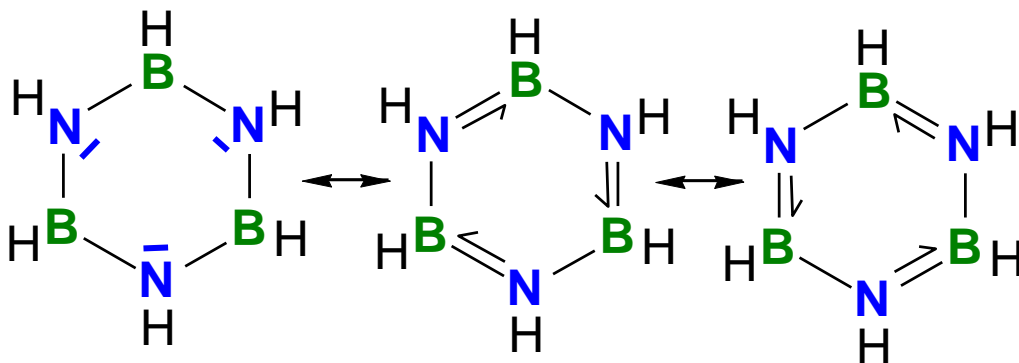
4. rhomboedrische Struktur

Darstellung hexagonales BN:



B₃N₃H₆ Borazin ("anorg. Benzol")

farblose Flüssigkeit, aromatischer Geruch,
planar, aber **nicht aromatisch** wie Benzol (El. dichte am N lokalisiert).

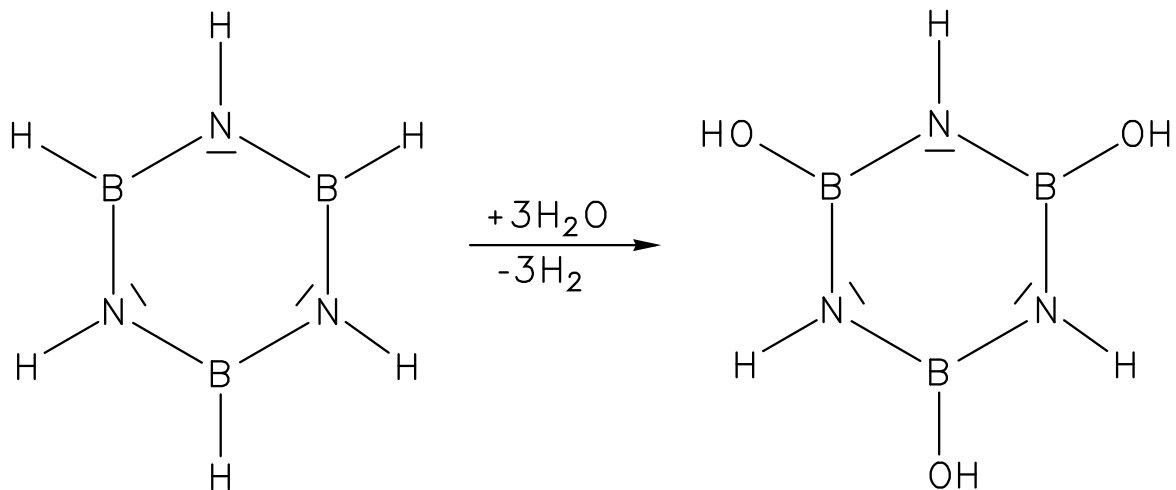


Alle B-N gleich (144 pm), Winkel im Ring 120°

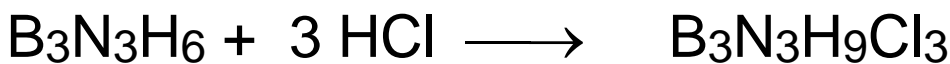


Chem. Eigenschaften ungleich Benzol, höhere Reaktivität:

Nucleophile Subst. am B, z.B. Hydrolyse:



HCl-Addition zu cyclischem Amin-Boran-Addukt:



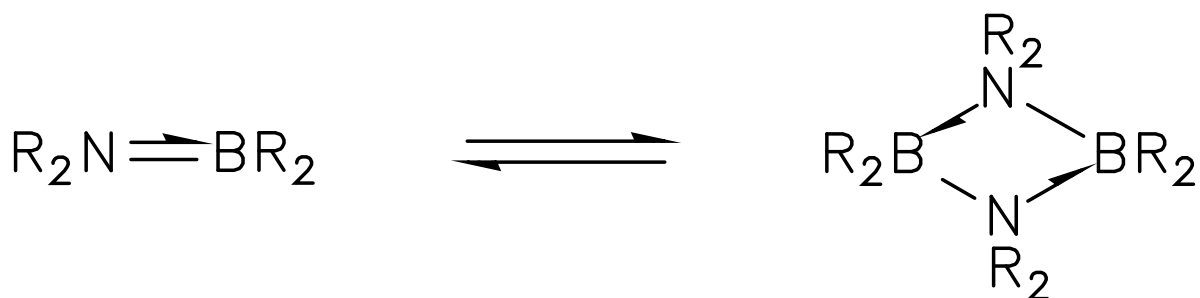
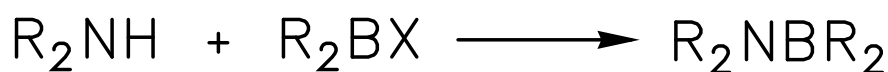
$\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_{12}$ isoelektronisch zu Cyclohexan

$\text{R}_2\text{N}=\text{BR}_2$: Aminoborane

Analogie zu Olefinen (isoelektronisch)

neigen zu (cyclischer) Polymerisierung

Stabilisierung der Monomere durch sperrige Reste



$\text{RN}=\text{BR}$: Iminoborane, Analogie zu Alkinen

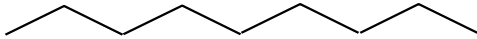
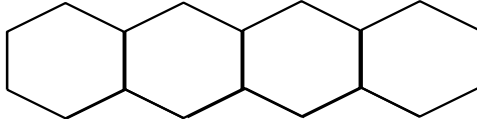
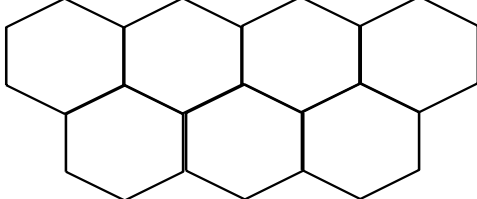
5.3.3 Boride: Bor-Metall-Verbindungen

hochtemperaturbeständig, extrem hart, Metallhärtung,
Bestandteil von Keramiken

Reduktion von Bor mit elektropos. Metallen, z.B.:



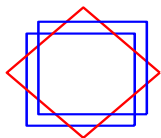
Das Bornetzwerk metallreicher Boride

M_3B	isolierte B Atome
M_3B_2	— —	isolierte B_2 Harteln
MB		B-Ketten
M_3B_4		B-Doppelketten
MB_2		B-Schichten

Dreidimension. Netzwerk metallarmer Boride

MB_4	B_6 Oktaeder durch B_2 Paare verknüpft
MB_6	B_6 Oktaeder und M bilden CsCl-Gitter
MB_{12}	B_{12} Kuboktaeder* und M bilden NaCl-Gitter

*



Projektion: blau Polflächen, rot Äquator
12 Ecken, 6 quadr. + 8 dreieck. Flächen

5.3.4 Borane: Bor-Wasserstoff-Verbindungen

Käfig-Verbindungen und **Elektronenmangel**-Verbindungen, deren Struktur sich von regulären **Deltaedern** durch Weglassen von Ecken ableitet.

Def. Deltaeder = Polyeder aufgebaut aus Dreiecksflächen: Tetraeder, Oktaeder, pent. Bipy., Ikosaeder(20) - kein Würfel, Dodekaeder oder Adamantan !

3 wichtige Gruppen von Boranen

Typ	Formel	unbesetzte Ecken*	Skelett-El.paare	Beispiele
closo-	$[B_nH_n]^{2-}$ n = 5 - 12	0	n+1	$[B_5H_5]^{2-}$ $[B_{12}H_{12}]^{2-}$
nido-	$[B_nH_{n+4}]$ n = 2,5,6,8,10,12,14,16,18	1	n+2	B_2H_6 $B_{10}H_{14}$
arachno-	$[B_nH_{n+6}]$ n = 4,5,6,8,9,10,13,14,20	2	n+3	B_4H_{10} B_6H_{12}

*0(1, 2) unbesetzte Ecken eines n(n+1, n+2)-Stamm-Deltaeders; n = Zahl der B-H Einheiten
 closo = geschlossen, nidus = Nest, arachne = Spinne
 Stabilität closo- > nido- > arachno-Borane

Nomenklatur: B_4H_{10} : (arachno-) Tetraboran(10)

B_5H_9 : (nido-) Pentaboran(9)

neuerdings statt "Boranat" besser "Hydridoborat"

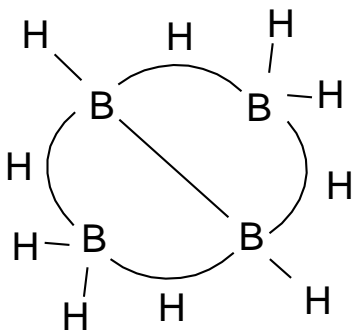
$[BH_4]^-$: Tetrahydridoborat

$[B_{10}H_{10}]^{2-}$: Decahydrido-closo-decaborat(2-)

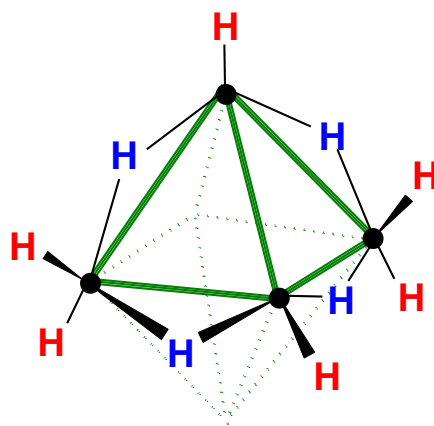
Das **Konzept der lokalisierten 3c2e-Bindung**:

(Higgins 1949, Lipscomb 1976 Nobelpreis)

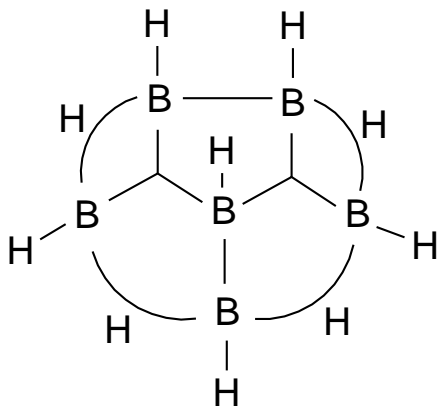
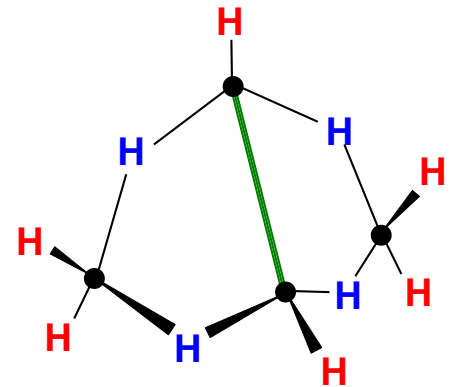
dient zur Beschreibung einfacher Polyborane mit Valenzstrichformeln:



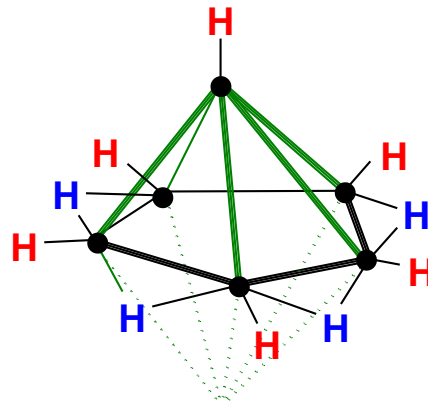
B_4H_{10} (22 VE)



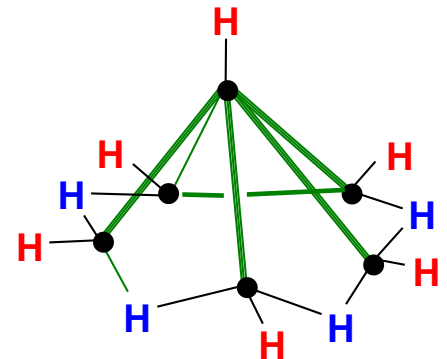
arachno



B_5H_9 (28 VE)

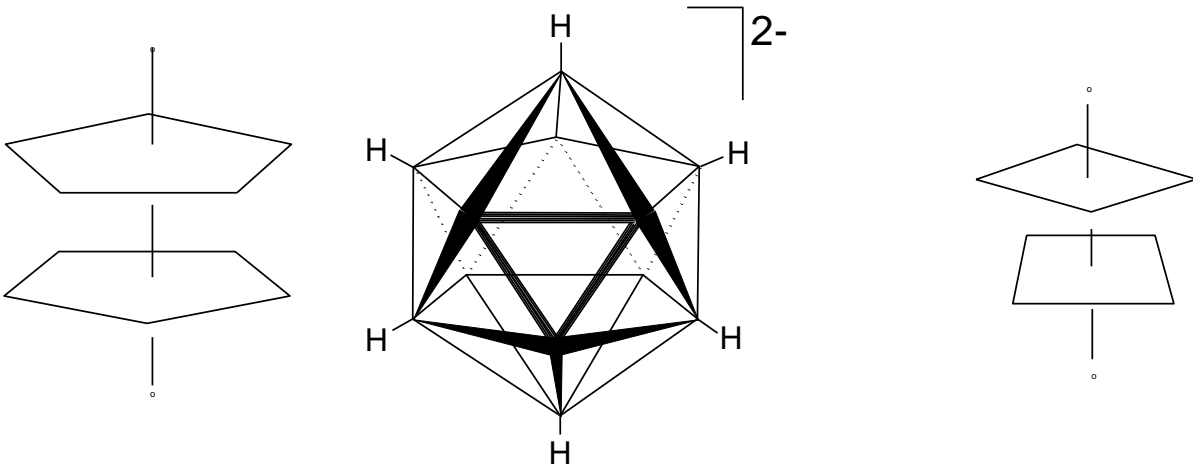


nido



Topologische Hilfslinien
≠ Bindung

Lokale 3c2e Bindungen zur Beschreibung von closo-Boranen und höheren Polyboranen weniger geeignet



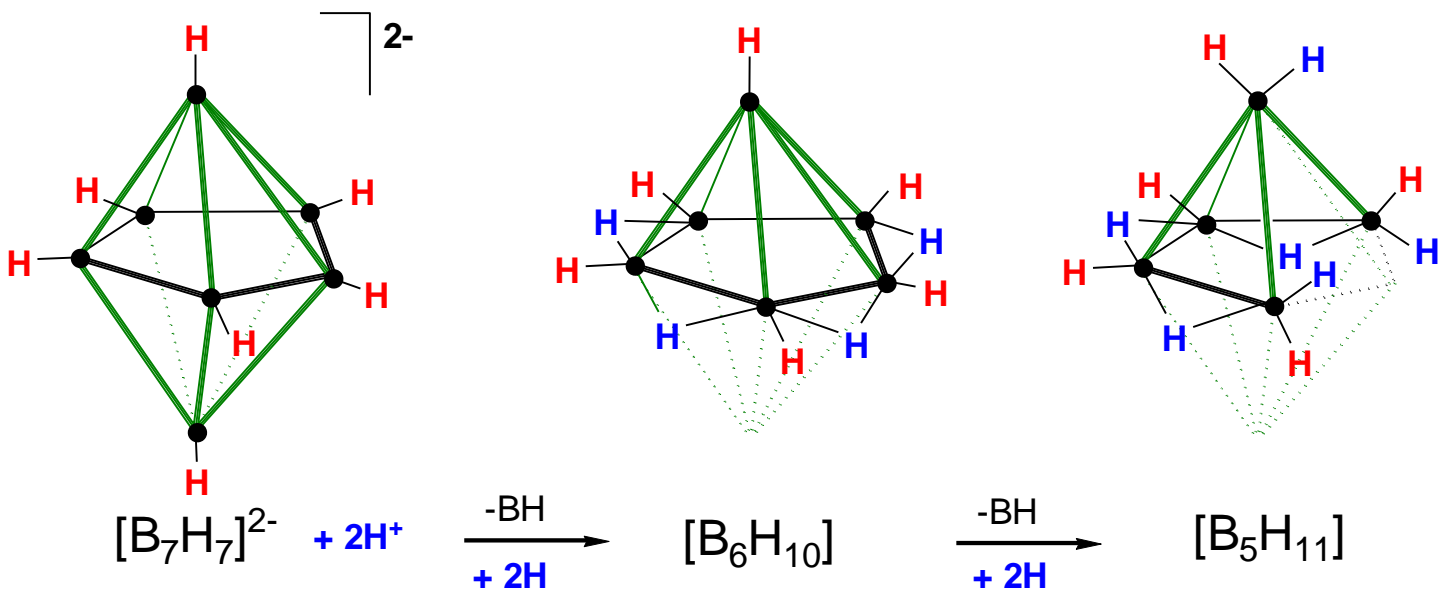
$[B_{12}H_{12}]^{2-}$ Icosaeder

closo-Strukturen

$[B_{10}H_{10}]^{2-}$

Wade-Mingos Regeln

schaffen auf Basis der MO Theorie einen Bezug zwischen **S**kelett-**E**lektronen**p**aa**r**en **SEP** (besetzten bindenden MO's, die sich delokalisiert über das ganze Gerüst aller BH Gruppen erstrecken) und Struktur:



8 SEP bei $n = 7$
 $n+1$ SEP \rightarrow closo

8 SEP bei $n = 6$
 $n+2$ SEP \rightarrow nido

8 SEP bei $n = 5$
 $n+3$ SEP \rightarrow arachno

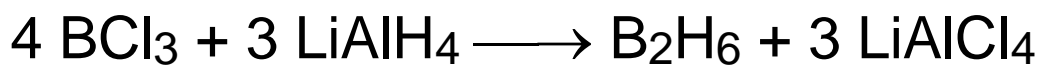
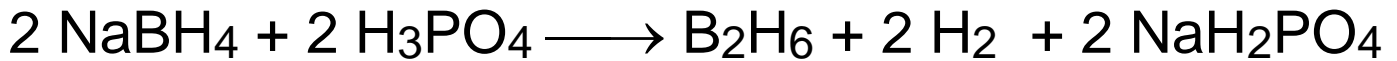
Alle Cluster mit 8 SEP haben pentagonale Bipyramide ($n = 7$) als Stammpolyeder

$$SEP = \frac{1}{2} (VE - 2n) = \frac{1}{2} (30 - 14) = \frac{1}{2} (28 - 12) = \frac{1}{2} (26 - 10) = 8$$

Darstellung von Boranen

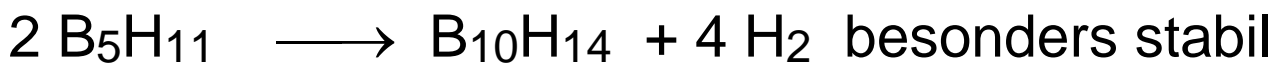
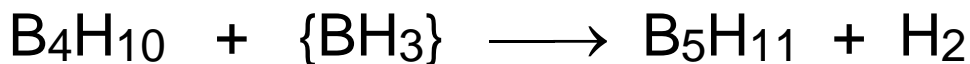
a) Boride (v.a. MgB_2) + nichtoxidierende Säuren \rightarrow Gemische höherer Polyborane (historisch, A. Stock)

b) Diboran:

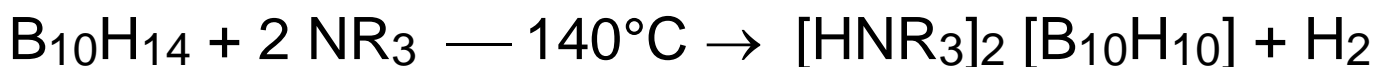


c) gezielte Darstellung höherer Borane:

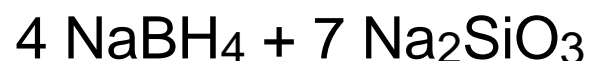
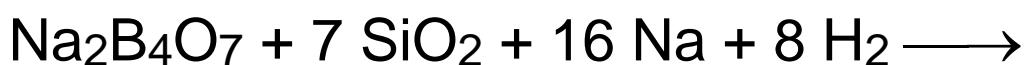
Pyrolyse von Diboran:



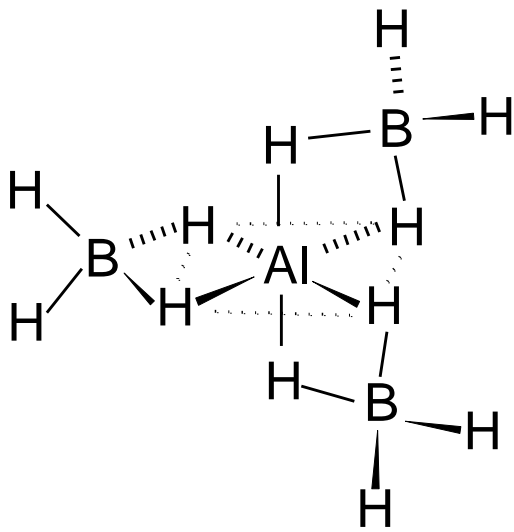
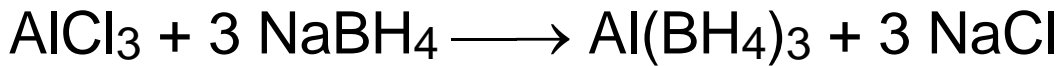
d) closo-Boranate: clusterartige Hydridoborate



e) Tetrahydridoborate:



$[\text{BH}_4]^-$ als 1-, 2-, 3- und 4-zähliger Ligand:



3c2e-Bindungen

Eigenschaften und Reaktivität der Borane

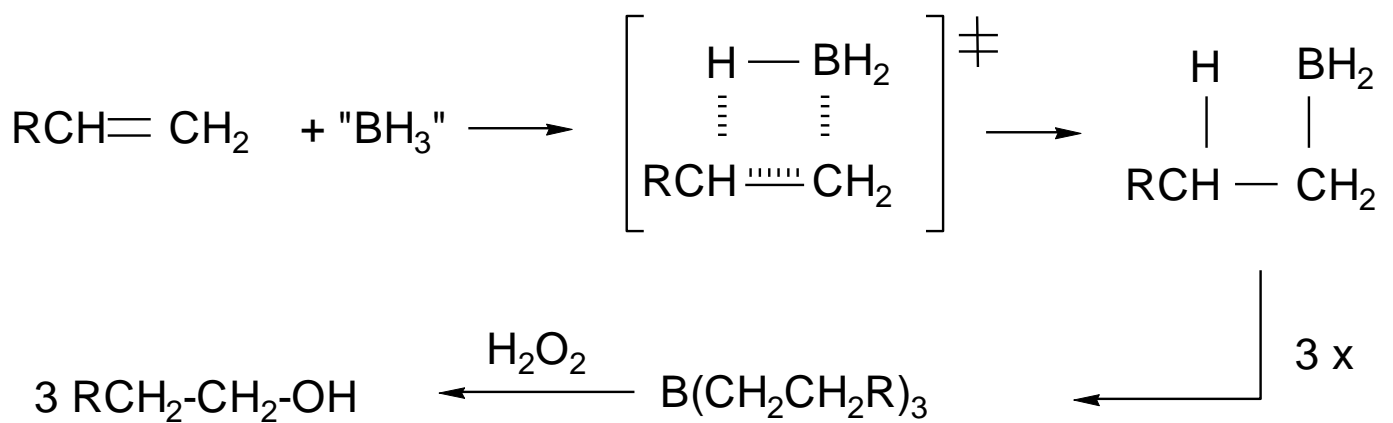
- farblose, diamagnetische Molekülverbindungen
- metastabil, positive Bildungsenthalpie
- niedrige Borane gasförmig, höhere flüssig bzw. fest
- viele an Luft selbstentzündlich, Protolyse mit Wasser
- closo-Borane, z.B. $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ luftstabil (O_2 , H_2O)

5.3.5 Anwendungen von Bor-Verbindungen

- Zweithärtestes Element nach C (Diamant);
Keramische Materialien: BN (kubisch) Schleifmittel, oder **Borazon**-Fasern in Verbundwerkstoffen;
Borcarbide: B_4C_3 - Plättchen in kugelsicheren Westen (weitere Carbide: $\text{B}_{13}\text{C}_2 = \text{B}_{12}$ -Ikosaeder

über lineare CBC-Ketten verknüpft, $B_{24}C = 2 B_{12}$ -Ikosaeder über C-Atome verknüpft).

- BN (hexagonal) **Hochtemp.schmiermittel**, **Kosmetik**: Lippenstift, Lidschatten, da hohe Deckkraft, diskreter Schimmereffekt, samtiges Gefühl.
- $NaNO_3$ / Bor (amorph) Zünder für NaN_3 in Airbags
- **Borid LaB_6** bei hoher Temp sehr guter Elektronenemitter (Elektronenmikroskop)
- **Hydroborierung** (Nobelpreis H.C. Brown)



- ^{10}B = excellenter **Neutronenabsorber** in Schutzkleidung von Angestellten in Kernkraft-Anlagen + Atom-U-Booten: 1 cm ^{10}B wirkt wie 20cm Blei oder 5m Beton.

5.4 Aluminium

Vorkommen:

Häufigstes Metall der Erdkruste (8 Atom%)

Feldspäte, Glimmer: $M^I[AlSi_3O_{10}]$ (Alumosilicate);

Tone: $x Al_2O_3 + y SiO_2 + z H_2O$, z.B. Kaolinit

$Al_2[Si_2O_5](OH)_4$, Tonerde Al_2O_3 , Korund Al_2O_3 ,

Edelsteine auf Basis von Korund:

Rubin (rot, Spur Cr_2O_3), Saphir (blau, Spur $TiO_2 + Fe_2O_3$), Smaragd (grün), Topas (gelb).

Spinell $MgAl_2O_4$ (Doppeloxid),

Bauxit: $Al_2O_3 \cdot x H_2O = AlO(OH)$, und **Kryolith** Na_3AlF_6 sind Ausgangsstoffe zur Al-Gewinnung

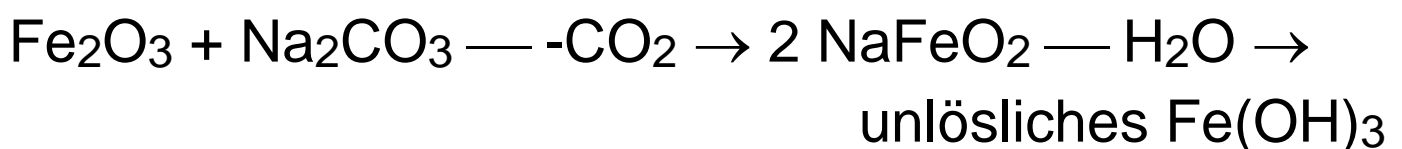
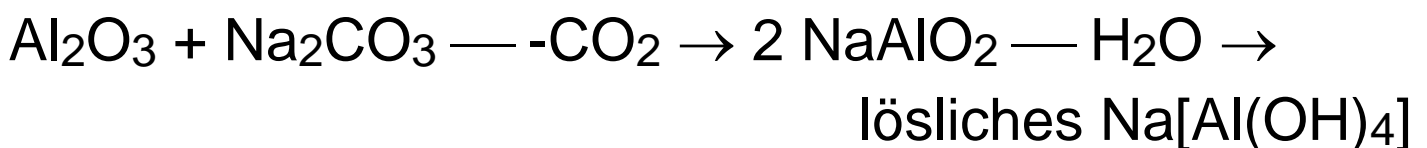
Alaun $KAl(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, allg. $M^I M^{III}(SO_4)_2$ ($M^I = Alkali^+, NH_4^+$, $M^{III} = Al, Sc, Ti, Cr, V, Fe, Co \dots$).

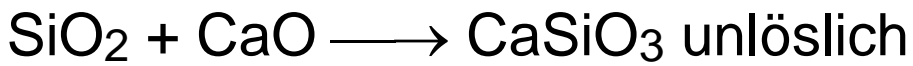
Aluminium-Gewinnung

Bauxit enthält neben Al_2O_3 (amphoter) auch Fe_2O_3 (überwiegend basisch) und SiO_2 (sauer).

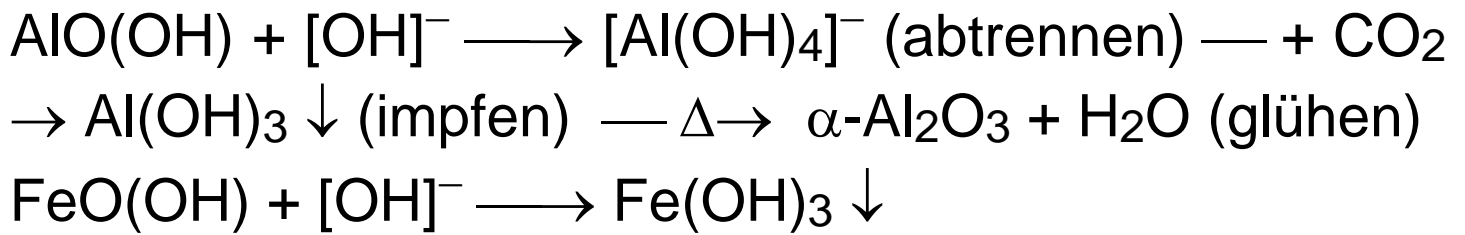
1. Schritt: Erzaufschluss und Reinigung

a) Trockener Aufschluss mit Na_2CO_3 (1000 °C)





b) Nasser Aufschluss mit NaOH (Bayer-Verfahren):

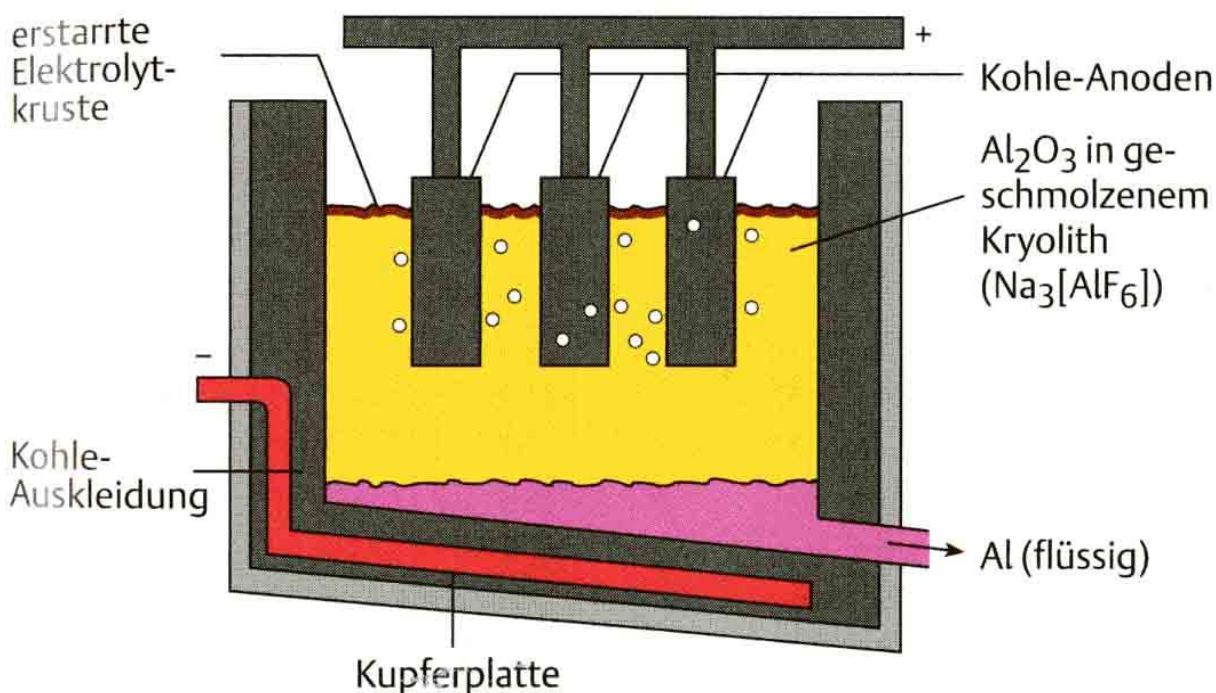
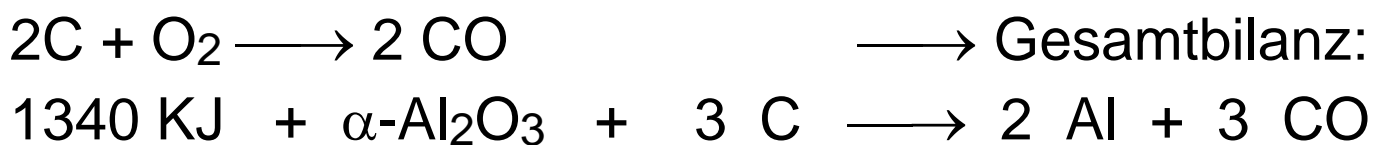


Stoffkreislauf: CO_2 aus Calcinierung des trockenen Aufschlusses, Na_2CO_3 bei der Fällung von $\text{Al}(\text{OH})_3$ mit CO_2 zurückgewonnen. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ Rotschlamm $\text{— } \Delta \longrightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3$ (Rotpigment Bauindustrie, Ziegel, Betonsteine).

2. Schritt: Schmelzflusselektrolyse



Opferanode aus Graphit verbrennt und liefert Energie:



Niedrigst-schmelzendes Gemisch („Eutektikum“): 18% Al_2O_3 (Fp. 2050°C) in 82% Na_3AlF_6 ergibt Fp. 935°C .

Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit durch ion. Zusätze LiF , CaF_2 , AlF_3 etc.

Elektrolyse bei 5-7 V, 30.000 A: Stromverbrauch je 1 Tonne Al ca. 16.000 kWh - eine moderne Aluminium-Hütte verbraucht so viel Strom wie eine mittlere Großstadt von 200.000 EW. Al-Produzenten: Norwegen, Österreich, Kanada (Wasserkraft).

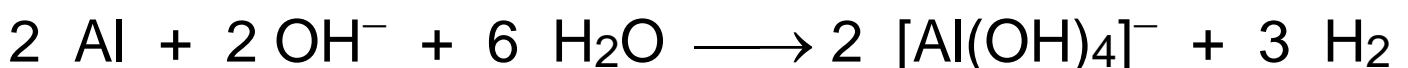
Reaktionen des Aluminiums

E° -1,67 V, Metall bildet Schutzschicht (Al_2O_3).

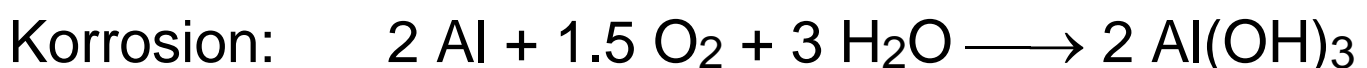
Eloxal (künstliche Passivierung durch anod. Oxidation).

$\text{Al} + \text{HNO}_3$ (konz.) Passivierung

Löslich in nichtoxidierenden Säuren und Basen

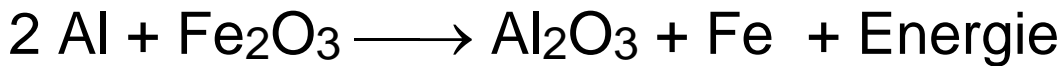


EXP: Aufhebung der **Passivierung** durch Amalgambildung: Lochfraß in Alufolie durch **Lokalelement** - unedleres Metall reagiert mit Wasser



Aluminothermisches Verfahren:

EXP



auch Cr, Mn.... lassen sich reduzieren

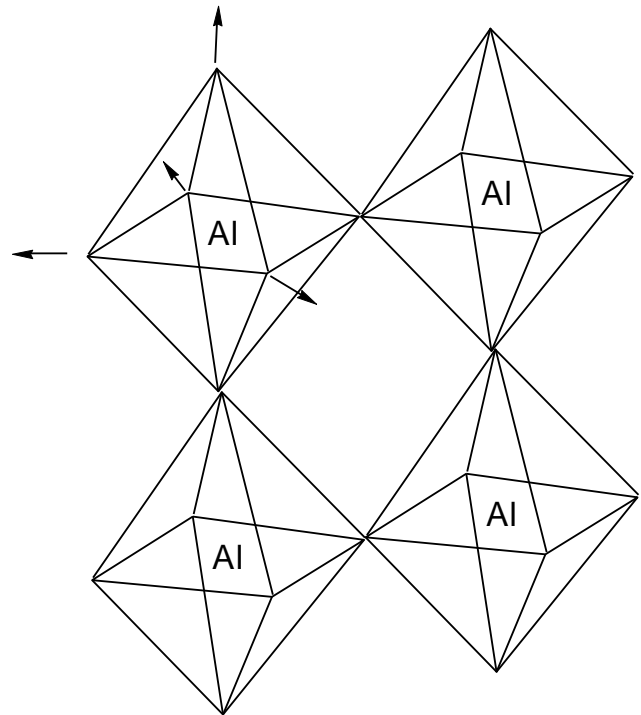
Anwendung: Verschweißen von Eisenbahnschienen

5.4.1 Aluminium-Halogenide

MX_3 alle bekannt, Subhalogenide AlX instab., disprop.

Aluminium bildet **keine p_π - p_π -Bindungen** \rightarrow keine intramolekulare Stabilisierung des El.sextetts (Bor), sondern intermolekular über 2e2c Halogenidbrücken; angestrebte **KZ 6**.

AlF_3 : echtes Ionengitter, Fp. 1290°C , dreidimens. Raumnetzstruktur (ReO_3 -Typ): Al KZ 6 / oktaedr. von 6 F umgeben, F KZ 2 / linear von Al umgeben. AlF_6 Oktaeder über gemeinsame Ecken in alle 3 Raumrichtungen.



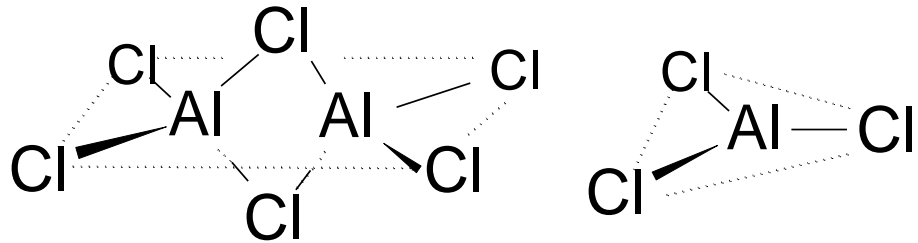
AlCl_3 fest Fp. 193°C : KZ 6 Cl^- kub.-dicht. Packung ABCABC, Al^{3+} besetzt $2/3$ der n Oktaederlücken jeder zweiten Schicht \rightarrow Stöchiometrie $\text{Al}_{1/3}\text{Cl}$. Ionenleiter.

AlCl₃ flüssig:

Dimer tetraedr.

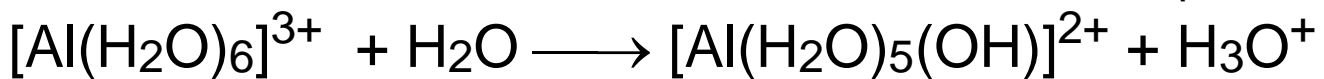
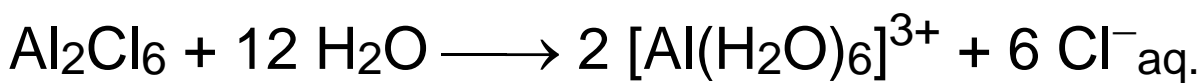
AlCl₃ gasförm.

trigonal planar



Lewis-Säure, Friedel-Crafts-Alkylierung von Aromaten

Hydrolyse mit Wasser, saure Reaktion:



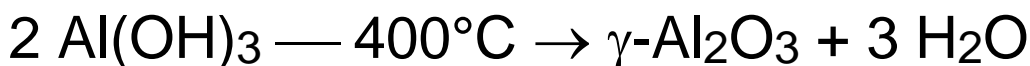
AlBr₃, Al I₃ Molekülgitter aus Dimeren (kein

Ionengitter), niedrige Fp. ,

Reaktion mit Sauerstoff (Triebkraft Ionengitterenergie).



5.4.2 Aluminium-Oxide



$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ besitzt fehlgeordnete Spinell-Struktur:

Ein Teil der Oktaederplätze statistisch unbesetzt \rightarrow

Leerstellen \rightarrow reaktiv, hygroskopisch, hohes

Adsorptionsvermögen \rightarrow Trägermaterial für

Chromatographie und Katalysatoren.

Spinell $\text{Mg}^{\text{T}}\text{Al}_2^{\text{O}}\text{O}_4$, allg. $\text{M}^{\text{II}}\text{M}^{\text{III}}_2\text{O}_4$ (Doppeloxid)
 kub.-dicht. Packung von O^{2-} ABCABC,
 niedergeladene Mg^{2+} in $1/8$ der $2n$ Tetraederlücken (T)
 höher geladene Al^{3+} in $1/2$ der n Oktaederlücken (O)

$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3 \xrightarrow{1000^\circ\text{C}} \beta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Korund)

Korund-Struktur: hex.-dicht. Packung von O^{2-} ABAB,
 Al^{3+} besetzt $2/3$ der n Oktaederlücken
 höhere Ordnung, nicht hygroskopisch, Edelsteine

5.4.3 Aluminium-Hydride

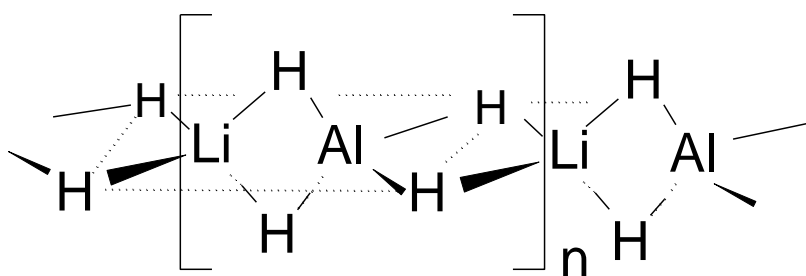
Hydroaluminate (Alanate):

Direktsynthese nur für Na-Alanat



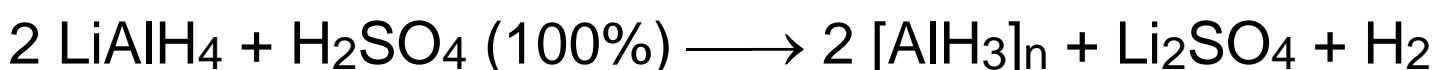
Lithiumalanat (Lithiumaluminiumhydrid) LiAlH_4

isovalenzelektronisch + isotyp zu $[\text{BeH}_2]_n$



2e3c-Bindungen AlHLi

Alan AlH_3 :





Struktur ähnlich $(\text{AlF}_3)_n$, Al KZ 6, eckenverknüpfte **AlH₆-Oktaeder** → polymer, nicht flüchtig im Gegensatz zu B_2H_6 und Ga_2H_6 , das interessanterweise Bindungsverhältnisse wie Diboran aufweist.

Lösliche Alan-Addukte mit Ethern und tert.-Aminen
 $[\text{AlH}_3]_n + n \text{NR}_3 \longrightarrow n [\text{R}_3\text{N} \rightarrow \text{AlH}_3]$

Ether-lösliches Lithiumalanat $[(\text{Et}_2\text{O})_2\text{LiH}_2\text{AlH}_2]$ dienen als **Hydrid-Übertragungsreagenzien** (Red.mittel), z.B.



5.5 Schwerere Homologe der Triele

Hydride höherer OZ zunehmend instabil (Homolyse)

Zersetzungspunkte $\text{LiMH}_4 \longrightarrow \text{LiH} + \text{MH}_3$:

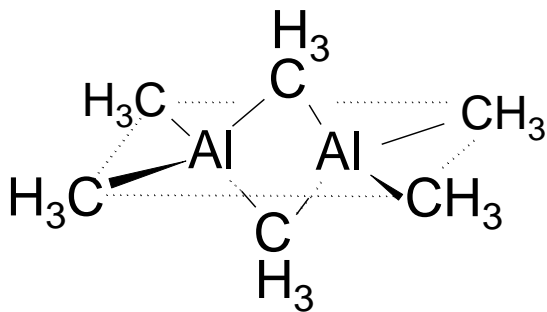
$\text{LiBH}_4 (>275^\circ\text{C}) > \text{LiAlH}_4 (>125^\circ\text{C}) > \text{LiGaH}_4 (>25^\circ\text{C})$

Die thermische Stabilität der M-H Bindung nimmt ab!

Unstetigkeiten bei Hydriden, Alkylen, Halogeniden:

B_2H_6 und Ga_2H_6 3c2e MHM, $[AlH_3]_n$ polymer

BMe_3 , $GaMe_3$, $InMe_3$, $TlMe_3$ monomer, Al_2Me_6 dimer



2e3c-Bindungen Al-C-Al

Inert-Pair-Effekt:

Bei schwereren Elementen der HG nimmt die Stabilität der höchsten Oxidationsstufe ab. Das ns^2

Elektronenpaar nimmt zunehmend den Charakter eines inerten, am Valenzgeschehen unbeteiligten

Elektronenpaares an, da nach Einbau der 3d-

Übergangsmetalle vor Ga die zunehmende effektive

Kernladung durch diffusere d-Orbitale nicht

kompensiert wird.

$Ga^{+1} \longrightarrow In^{+1} \longrightarrow Tl^{+1}$ zunehmend stabil

$Ga^{+3} \longrightarrow In^{+3} \longrightarrow Tl^{+3}$ zunehmend instabil

ähnliche Trends: $[Ge, Sn, Pb]^{+2/+4}$, $[As, Sb, Bi]^{+3/+5}$

TlI_3 ist nicht $Tl^{3+} + 3 I^-$ sondern $Tl^+ (I_3)^-$

Tl^{3+} (starkes Ox.mittel) oxidiert Iodid zu Iod, bzw. zu linear gebautem Triiodid (VSEPR).

GaX_3 (X = Cl, Br, I)

" GaX_2 " gemischtvalent $Ga^{+1}[Ga^{+3}X_4]$

InX , TlX stabil (kaum Tendenz zu disproportionieren)

TIX Verbindungen ähneln Cs^+ und Ag^+ Verbindungen:

TlOH wasserlös. starke Base wie CsOH

TlCl , Tl_2S wasserunlöslich, lichtempf. ähnlich Ag-Verb.

$\text{Tl}^+(\text{aq.})$ wird durch Zellmembran transportiert wie Na^+ K^+ , blockiert dort Enzyme über irreversible Reaktion mit R-SH Gruppen (sehr giftig).

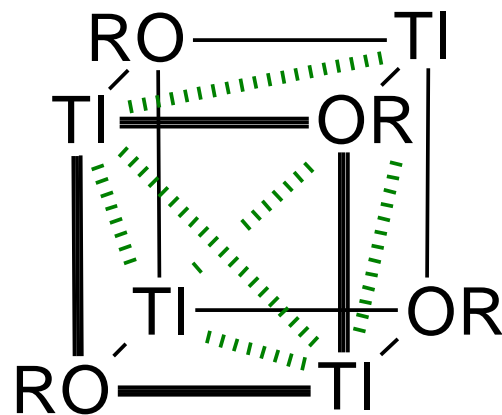
Molekulares Alkoxid



Tetramer von $\text{A}^+\text{-B}^-$

= Heterocuban $[\text{AB}]_4$

(Cubus = 2 Tetraeder)



Bedeutung von Gallium und Indium in III-V – Halbleitern:

III-V-Halbleiter GaAs (300 t/a), InP, InAs, GaN.

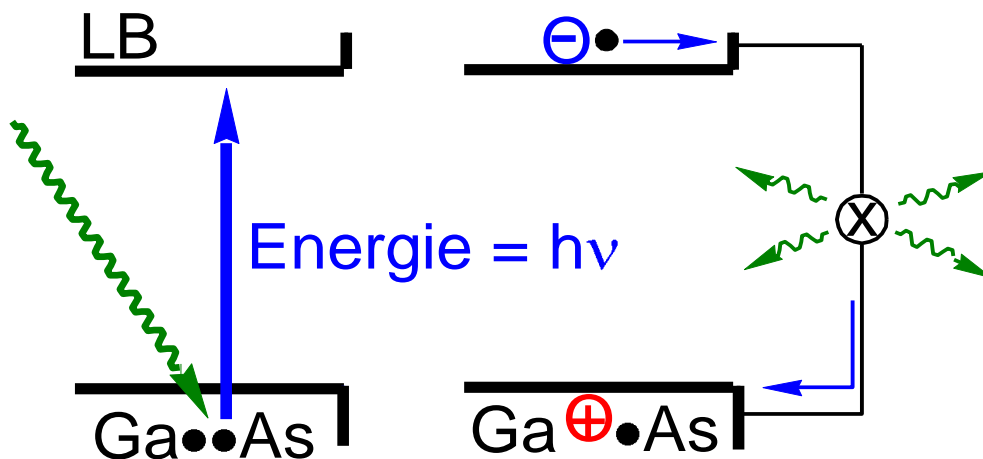
Die 1:1 Kombination eines Elementes aus der Hauptgruppe III und eines Elementes aus der Hauptgruppe V nach alter Nomenklatur ergibt III-V – Halbleiter, die in Gestalt sogenannter **Triple Junction $(\text{Ga,In})_1(\text{P,As})_1$ Hochleistungssolarzellen** eine doppelt so hohe Effizienz (>40%) aufweisen können wie die preisgünstigeren (isoelektronischen) Si-basierten Solarzellen (>20%) → Anwendung in Solarsegeln für Satelliten.

Weiterer Vorteil gegenüber Si-Halbleitern:

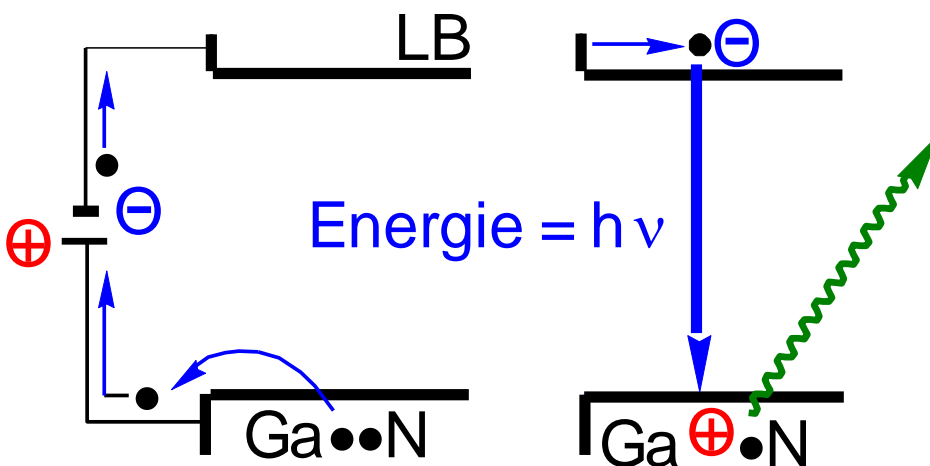
III-V – Halbleiter können nicht nur Licht absorbieren (**Strom aus Licht über Photovoltaik**), sondern im Gegensatz zu Si kann GaN in Leuchtdioden (LED) auch kaltes **Licht aus Strom über Elektroluminiszenz** effizient emittieren (→ Halbleiterlaser, CD-ROM-Laser, moderne Datenkommunikation über Lichtleiter / Photonik-Elektronik-Kopplung).

Photonischer Prozess und dessen Umkehrung:
Unten Valenzband VB, oben Leitungsband LB

Solarzelle: Strom aus Licht



Leuchtdiode: Licht aus Strom



vereinfachte Darstellung

6. Tetrele: Gruppe 14

C Si Ge Sn Pb

6.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^2$

C Nichtmetall,

a) Diamant, Isolator, kov. Raumgitter, spröde

b) Graphit, 2-dim. Leiter, kov. Schichtgitter, schuppig

Oxid CO_2 sauer, molekular, da Doppelbindung

EN mittel-hoch, C-Cl bzw. C-O kovalent

Si Halbmetalle (Halbleiter),

Ge kov. Raumgitter (Diamant), spröde

EO_2 sauer, polymer, Doppelbindungen instabil

EN mittel, E-Cl bzw. E-O kovalent, hydrolysiert leicht

Sn a) Halbmetall (α -Sn) grau, Diamantgitter KZ4, spröde

b) Metall (β -Sn) weiß, Glanz, leitfähig, duktil, Kugel-

pack. KZ 6, EN mittel-niedrig, SnO_2 amphoter

Pb Metall (Leiter)

Metallgitter = Kugelpackung, duktil,

Lichtabsorption = Farbe, Lichtreflektion = Glanz,

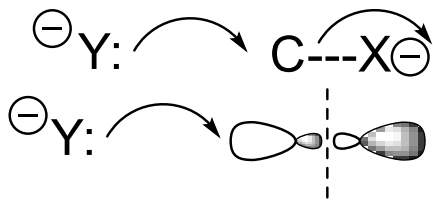
EN niedrig, bas. Oxide: PbO basischer als PbO_2 ,

Cl-Pb⁺² ionisch Cl-Pb⁺⁴ kovalent (Ionenpotential !)

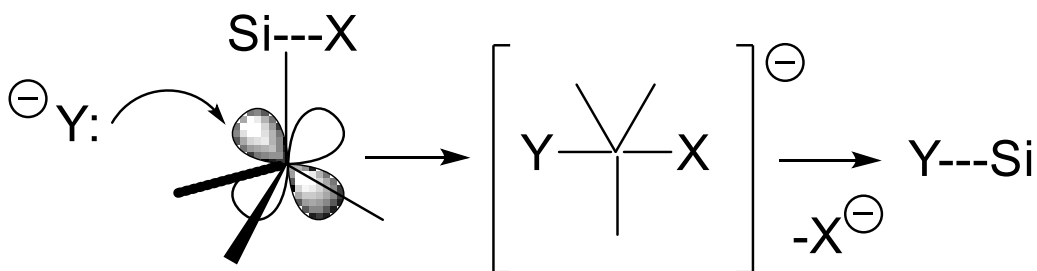
Einzigartige Eigenschaften des Kohlenstoffs:

1. Stabilität (kJ/mol) der **C-C Bindung** (356) im Vergleich zu Si-Si (226) Sn-Sn (155).
C-H, C-C, C-O und C-N Bindungen vergleichbare Stabilität → molekulare C-Ketten, -Ringe, statt Spaltung der E-E Bindungen durch O₂, X₂ etc.
2. Hohe **C-Hybridisierungsneigung**: sp³, sp² und sp
p-AO's + Hybridorbitale führen zu stabilen Mehrfach-Bindungen C=C, C≡C, C=O, C=N und C≡N.
3. **Max. KZ 4** bei C, hingegen KZ 6 bei Si... wegen d-Orbitalbeteiligung bei Hybridisierung und größerem Radius: d²sp³: SiF₆²⁻. Moderneres Modell: MO hyperkoordinierter Verbindungen
4. Relative **Inertheit** der polaren C-X (X = Hal, O) Bindung gegenüber Hydrolyse, dagegen leicht nukleophil angreifbare E-X (E = Si, Ge, Sn, Pb).
Nukleophil (= Elektronenpaar, HOMO) greift in leeres Orbital (LUMO) des Elektrophils an.
C besitzt keine leeren d-AO's bzw. energet. hochliegendes σ*-Orbital (LUMO).
C-X: Nu Angriff auf σ* Orb. → konzertierte Bdg.-Bildung/Spaltung vorzugsweise bei RCH₂-X
Si-X: größerer Atomradius, Angriff auf LUMO unter d-Orb.-Beteiligung („leeres d-Orb.“)

→ Assoziativer Mechanismus = Erhöhung der KZ der Lewis-Säure SiX_4 im ZP $[\text{Y-SiX}_4]^-$



leeres σ^* -Orbital: Konzertierter $\text{S}_{\text{N}}2$ Mechanismus über Übergangszustand



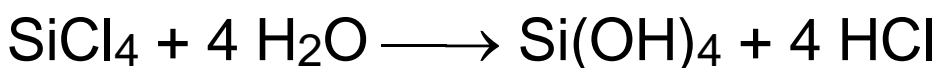
leeres d-AO: Schrittweiser assoz. Mechanismus über Zwischenprodukt

Klassische Unterschiede C \leftrightarrow Si:

CO_2 molekular mit $\text{C}=\text{O}$ Doppelbindung

SiO_2 kovalentes Atomgitter mit Si-O Einfachbdg.

CCl_4 inert gegen Wasser, SiCl_4 hydrolysiert spontan



SiH_4 selbstentzündlich an Luft, spontane Reakt. m. H_2O ,

CH_4 reduziert O_2 / H_2O erst bei hohen Temperaturen.

C-Verbindungen gehorchen streng der Oktett-Regel, Si-Verbindungen überschreiten zuweilen Oktett,

z.B. SiF_6^{2-} (KZ 6) od. $\text{L} \rightarrow \text{SiCl}_4$ (KZ 5)

Inert-Pair-Effekt:

$\text{Ge}^{+2} \longrightarrow \text{Sn}^{+2} \longrightarrow \text{Pb}^{+2}$ zunehmend stabil

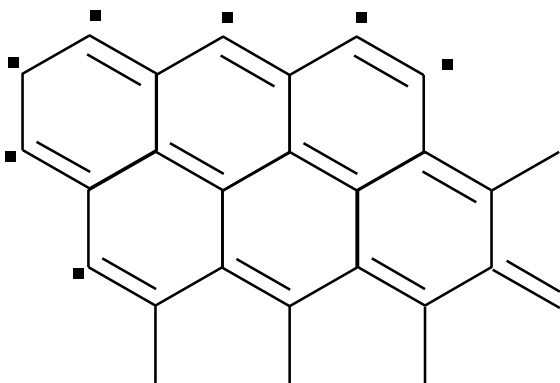
$\text{Ge}^{+4} \longrightarrow \text{Sn}^{+4} \longrightarrow \text{Pb}^{+4}$ zunehmend instabil

PbO_2 und PbCl_4 Oxidationsmittel, kovalent, PbI_4 non-existent
 PbO und PbCl_2 sind vergleichsweise stabil, ionisch, basisch.

6.2 Kohlenstoff

6.2.1 Modifikationen (allotrope Formen)

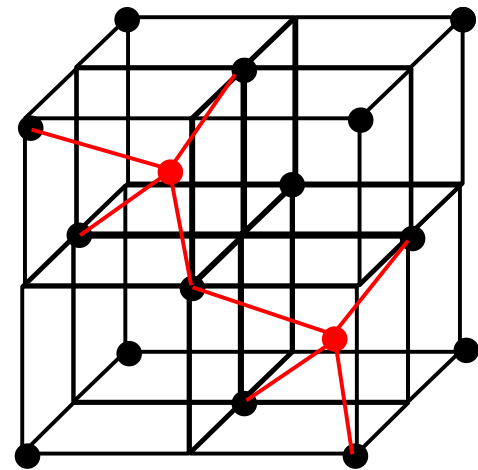
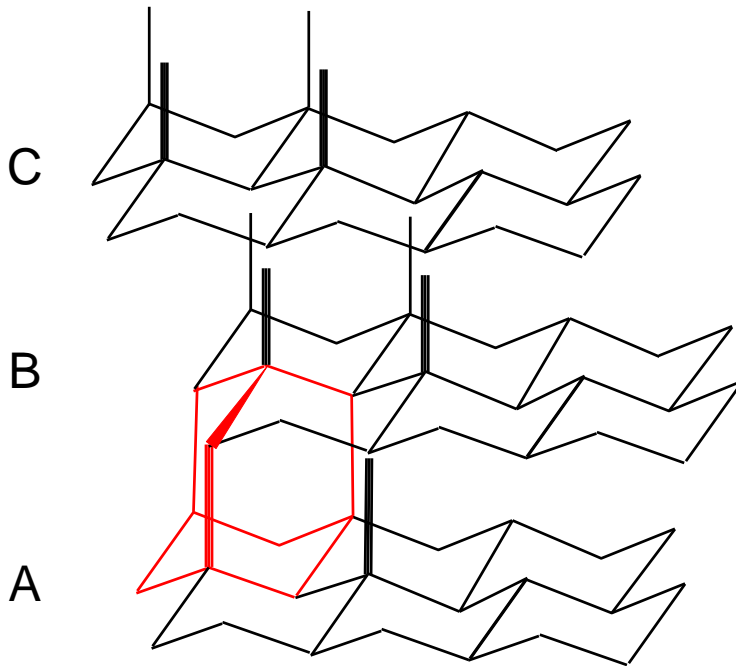
A Graphit (thermodyn. stabilste Mod., hexagonal) delokalisiertes, konjugiertes π -System (sp^2 , Doppelbindungen) innerhalb Schicht, van der Waals WW zwischen Ebenen (340 pm), schwarz, metall.-glänzend, anisotroper Leiter, Schmiermittel, $d(\text{C-C})$ 142pm wie in Benzol. **Graphen: eine isolierte Schicht**



ebene Schichten ABAB
auf Lücke, s.o. Vgl. BN

Freie Valenzen (C-Radikale) an Graphit-Kristallkanten /-ecken mit $\bullet\text{H}$ oder $\bullet\text{OH}$ Radikalen abgesättigt. Beim Diamant gilt dies auch für Kristallflächen.

B Diamant (bei Raumtemp. metastabil, kubisch)
 dreidimensionales Raumgitter, sp^3 -C tetraedrisch von C umgeben, kubisch-dichteste Packung (kdp) von C (= kub.-flächenzentr. kfz); **Hälfte der $2n$ Tetraederlücken** mit C gefüllt (Zinkblende ZnS-Strukturtyp), härtester bekannter Stoff, farblos, Isolator.



gewellte Schichten
 ABC-ABC kovalent
 vernetzt,
Adamantanstruktur

Graphit — 3000°C , 125 kbar → Diamant

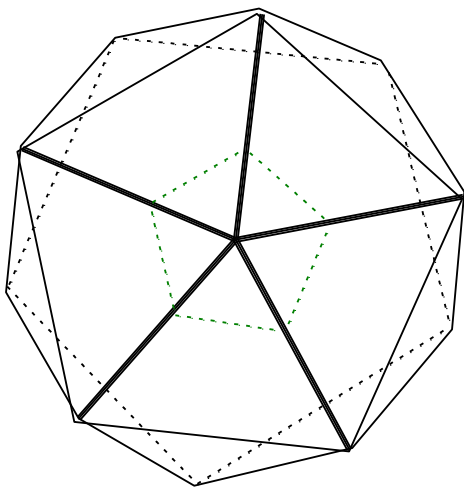
C Fullerene C_{20} , C_{60} , C_{70} , C_{90} etc.

Neuerlich gefundene C-Modifikationen, C_n ($n \geq 20$)

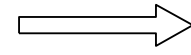
allg. Formel: C_{20+2m}

alle haben 12 Fünfringe + m Sechsringe

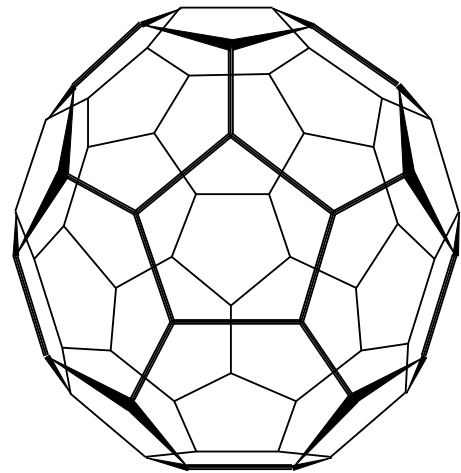
Fullerene bilden Molekülgitter aus ohne freie C-Valenzen – die einzig hochreinen C-Modifikationen



B₁₂ Ikosaeder
 12 Ecken
 20 Flächen



12 Ecken
 kappen



C₆₀ Fußball
 12 Fünfringe
 20 Sechsringe

Graphit — el. Entladung, Ar, 100 mbar → Ruß

Ruß → C₆₀ + C₇₀ +

rotes Benzolextrakt,
 chromatogr. Trennung

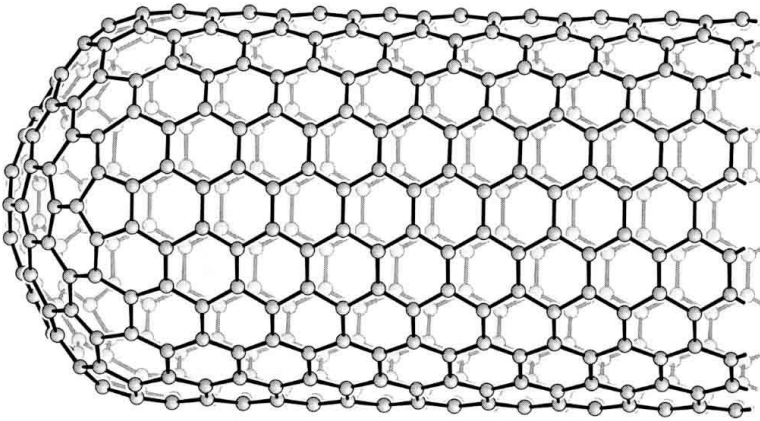
C₆₀: Alle C-Atome sp² hybridisiert, gespannte Bindungen, alle 5-Ringe isoliert durch umgebende 6-Ringe, C=C Doppelbindungen lokalisiert, Reaktivität wie ein elektronenarmes Olefin, keine freie Valenzen an Kristallkanten / -ecken (vgl. aber Graphit und Diamant).

C₆₀ Nichtleiter, aber K₃C₆₀ supraleitend.

C₂₀ kleinstes Fulleren (12 Fünfecke = Dodekahedran)

C-Nanoröhren ("Bucky-Tubes") = aufgerollte 6-Ring Graphitschicht einlagig mit Kappe wie C₆₀. Auch mehrlagig Zwiebelschalen-artig aufgebaute Nanopartikel.

Darst. im Lichtbogen, durch LiCl-Elektrolyse bei 600°C an Graphit-Elektroden oder Laser-Verdampfung von Graphit in Gegenwart von Metallen, die intermediär Carbide liefern (Ni, Co, Fe). Halbleiter wie Si, größere Festigkeit als C- oder SiC-Fasern.



Container: Füllung der Röhren mit Metallen → Nanodrähte u.a.

"Confinement-Strukturen". Nanometer
 $1\text{nm} = 10^{-9}\text{ m} = 10\text{ \AA}$

6.2.2 Carbide

A. Ionische Carbide:

Methanide C^{4-}

Acetylide $[\text{C}\equiv\text{C}]^{2-}$

Allenide $[\text{C}=\text{C}=\text{C}]^{4-} \leftrightarrow [\text{C}-\text{C}\equiv\text{C}]^{4-}$

Ionengitter

Al^{3+} , Be^{2+}

Ca^{2+} , Na^+ , Cu^+ , Ag^+

Li^+ , Mg^{2+}

Hydrolyse zu entspr. Kohlenwasserstoffen

B. Kovalente Carbide:

Siliciumcarbid SiC

Borcarbid B_{13}C_2

Raumnetzstrukturen

Wurtzit- und Zinkblendegitter

B_{12} & BCB-Brücken

Keramische, spröde, harte Materialien, hydrolysestabil

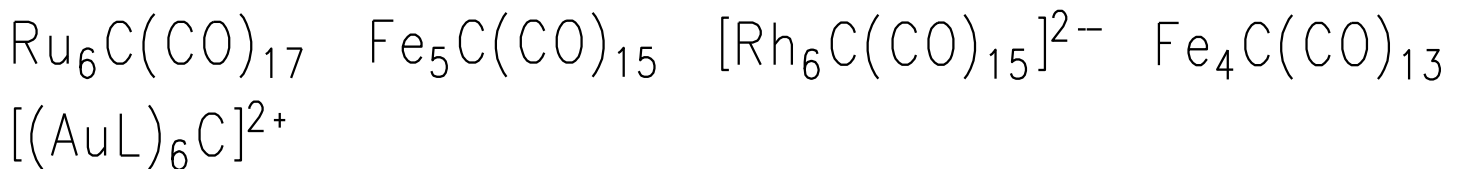
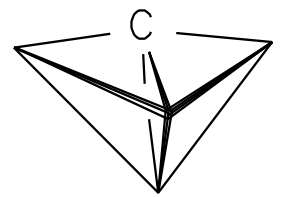
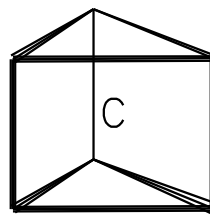
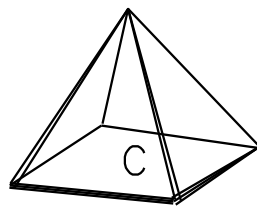
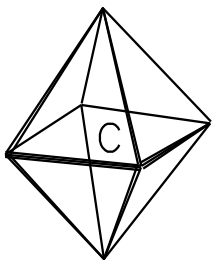
C. Metallische Carbide: dichteste Kugelpackungen
C-Atome besetzen 1/1 (MC) od. 1/2 (M_2C) der
n Oktaederlücken d. Metallgitters

MC M = Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mo, W
M₂C M = V, Nb, Ta, Mo, W

vgl. auch Fe₃C bei oberflächlicher Stahlhärtung

hydrolysestabil, sehr hart, metallische Leitfähigkeit,
glänzend, hohe Fp. > 3000°C

D. Interstitielle Carbide: Molekulare Metall-Cluster,
M-C-M-Mehrzentrenbindungen



6.2.3 Metallorganische Verbindungen

Organische Chemie: C-Verb. mit C-H Bindungen,

Anorganische Chemie: C-Verb. ohne C-H Bindungen,

Metallorganische Chemie: Komb. AC/OC + M-C Bdg.

Grenze AC / OC sinnlos (vgl. auch Carbid-Hydrolyse), aufgehoben durch klass. Experiment (**Wöhler, 1828**)

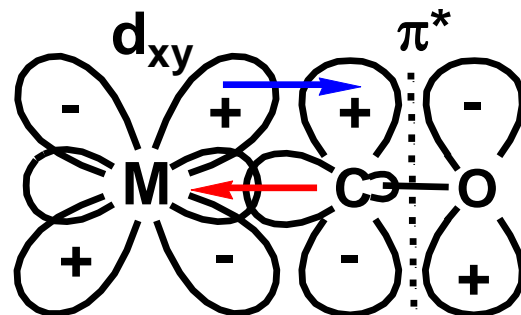


Die wichtigsten Klassen kovalenter, metallorganischer Verbindungen mit M-C Bindung:

A Alkyl- und Aryl-Verbindungen der Hauptgruppenelemente: $(\text{MeLi})_4$, Al_2R_6 , PhMgCl , Me_4Sn etc.
 Σ 8 VE elektr.präzise, $\Sigma < 8$ VE Elektr.mangel, 3c2e Bdg.

B Carbonyl-Komplexe der Übergangsmetalle:
 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{W}(\text{CO})_6$, $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ etc. i.d.R. Σ 18 VE elektr.präzise

Bindungsverhältnisse:
Hin- und Rückbindung
 verstärken sich



σ -Donor-Bdg. (Hinbindung):

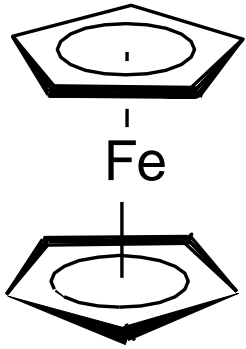
besetztes sp-Orb. von CO an leeres M-Orbital

π -Akzeptor-Bdg. (Rückbindung):

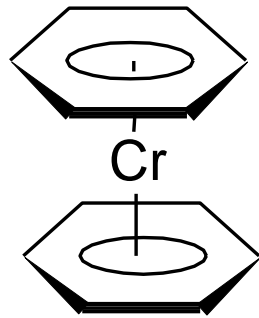
besetztes d_{xy} -Orb. von M an leeres π^* -Orb. von CO

C Alken-, Alkin- und Sandwich- π -Komplexe der Übergangsmetalle:

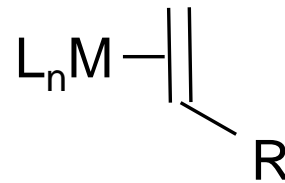
Alkene, Alkine, Cyclopentadienyl $[\text{C}_5\text{H}_5]^-$ und Benzol C_6H_6 als Liganden.



Ferrocen



Dibenzolchrom

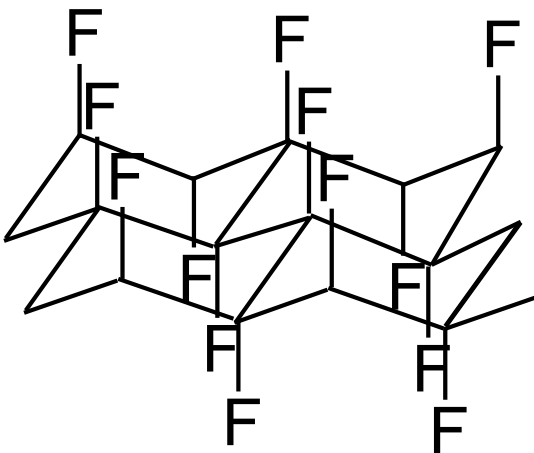
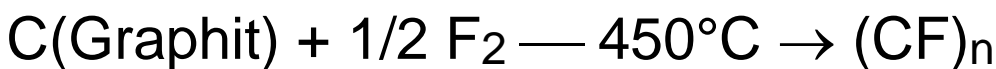


π -Alken-Komplex

6.2.4 Graphit-Verbindungen

Graphit lässt sich zu hochmolekularen Verbindungen oxidieren oder reduzieren. Eingelagerte (interkalierte) El. Donatoren geben El. an Graphitgitter ab, eingelagerte El. akzeptoren nehmen El. aus Graphitgitter auf.

OXIDATION:



Stark verdünnt F_2 in N_2

Addition von F_2 an alle Doppelbindungen \longrightarrow

Graphitfluorid: farblos, gewellte, annellierte 6-Ringe, Isolator,

Δ : disprop. zu $\text{C} + \text{CF}_4 + \text{C}_2\text{F}_6$ etc.

$\text{C}(\text{Graphit}) + \text{konz. H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{C}_{24}^+ \text{HSO}_4^- + \text{SO}_2$
 Oxidation zu blauem Graphitsalz, Aufweitung des Schichtabstands durch interkalierte Anionen.

REDUKTION:

Interkalationsverbindungen der Alkalimetalle

M = Li, Na, **K**, Rb, Cs Schichtfolge

KC₈ bronze MCMC

KC₂₄ stahlblau MCCMCC

KC₃₆ dunkelblau MCCCMMCCC

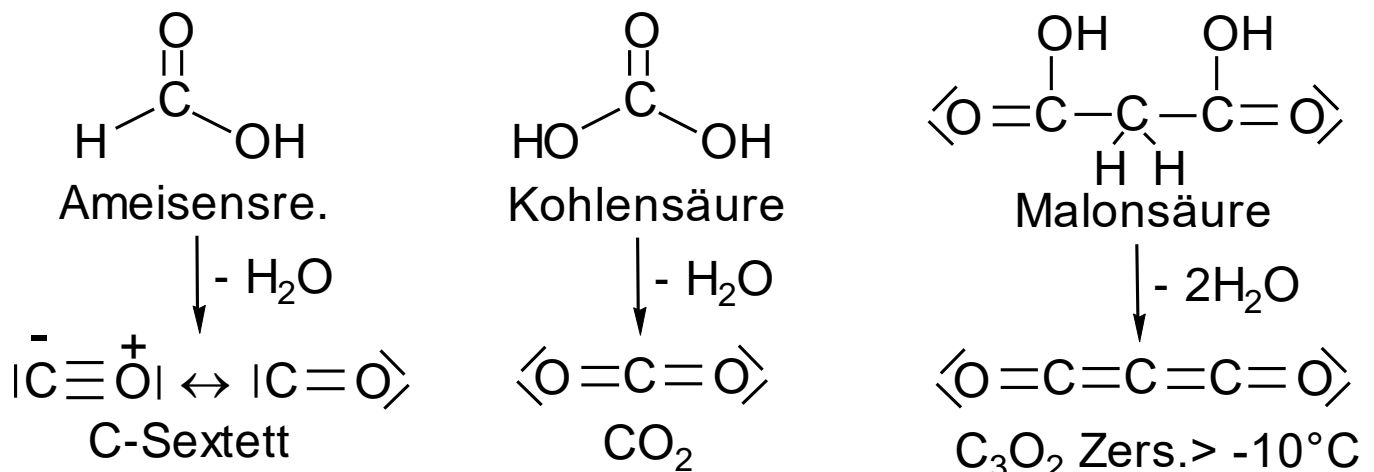
K gibt El. an Leitungsband, C-Schichten aufgeweitet, Ringe auf Deckung, K nie zw. benachbarten 6-Ringen.

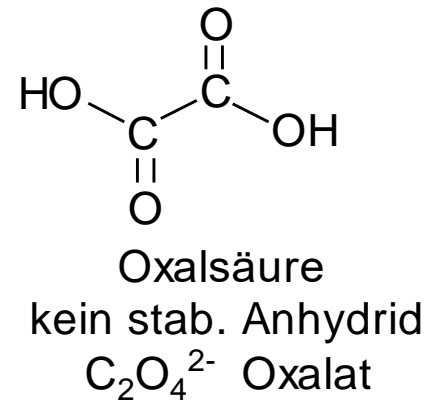
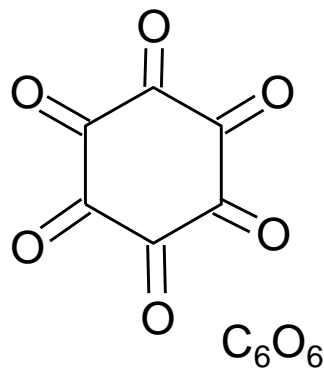
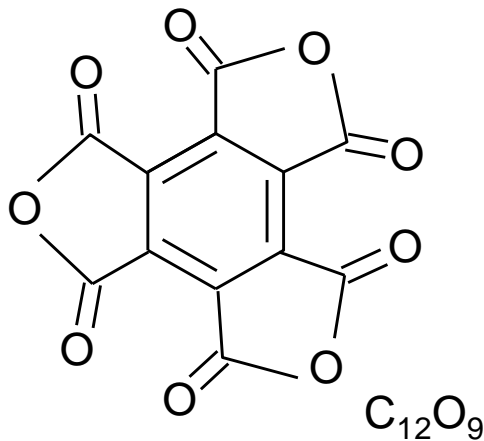
Hervorragende Reduktionsmittel, Anwendung in

Lithiumionen-Akku, max. Li-Dichte: LiC₆ / Li_xMO₂.

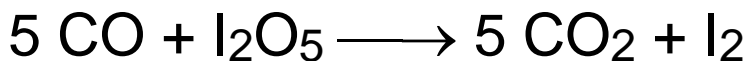
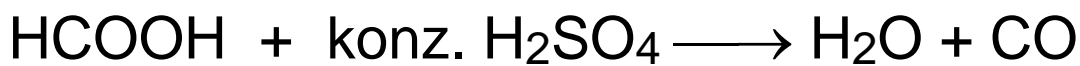
6.2.5 C_nO_m-Verbindungen

C-Säuren und ihre Anhydride:





CO Labordarstellung und Nachweis EXP:



Ameisensäure Herstellung über Formiat:



CO technisch: Generatorgas über Boudouard-Gl.gew.*

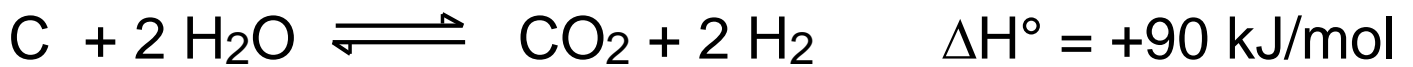
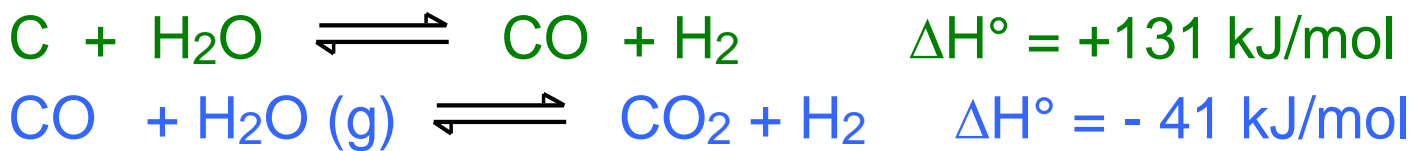
Σ exotherm (glühenden Koks "Warmblasen")



*Boudouard-Gl.gew.: Entropie nimmt zu \rightarrow bei hoher Temp. verschiebt Term $-T\Delta S$ das Gl.gew. nach rechts.

Wassergas über Wassergas-Gl.gew. (+ Konvertierung)

Σ endotherm (glühenden Koks "Kaltblasen")



Abwechselndes Heißblasen mit Luft / Kaltblasen mit Wasserdampf und Konvertieren liefert Gasgemisch

4 H₂ + N₂ (für NH₃ Synthese nach Haber-Bosch)

CO + 2 H₂ (Synthesegas für Methanol)

Reaktionen von CO:

Reduktion von Metallverbindungen

Fe₂O₃ → FeO → Fe (Hochofen)

PdCl₂ + H₂O + CO → Pd⁰ + CO₂ + 2 HCl

ebenso mit Ag⁺ DRÄGER-Röhrchen f. CO Nachweis

Bildung von Metallcarbonylen

Ni + 4 CO \rightleftharpoons Ni(CO)₄ destillierbar

Mond-Verfahren zur Ni-Raffination

Oxidation mit Chlor an Aktivkohle-Katalysator

CO + Cl₂ → Cl₂C=O (**Phosgen** = Kohlenre.-chlorid)

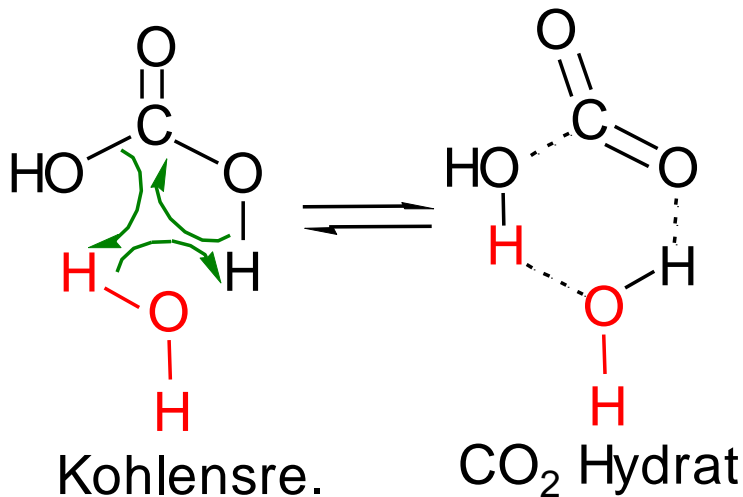
Kp. 8°C hydrolysiert in Lunge zu CO₂ + HCl (giftig!)

C≡O Bindungsenergie 1071 kJ/mol,

stärkste bekannte Bindung !

Wissenswertes zu CO₂

Wässrige Kohlensäure besteht zu 99.8% aus physikalisch gelöstem, hydratisierten CO₂ (aq.), Rest



HCO₃⁻ + H₃O⁺. Der Zerfall von Kohlensäure zu CO₂ wird von Wasser katalysiert – in nichtwässrigem Milieu ist H₂CO₃ ein hinreichend stabiles Molekül, z.B. als Etherat.

Treibhauseffekt:

Treibhausgas CO₂ in der Atmosphäre lässt sichtbares Sonnenlicht (VIS) passieren, absorbiert jedoch die von der Erdoberfläche reflektierte Wärmestrahlung (IR).

Zunahme der CO₂ Konzentration um ca. 15% / 100 a

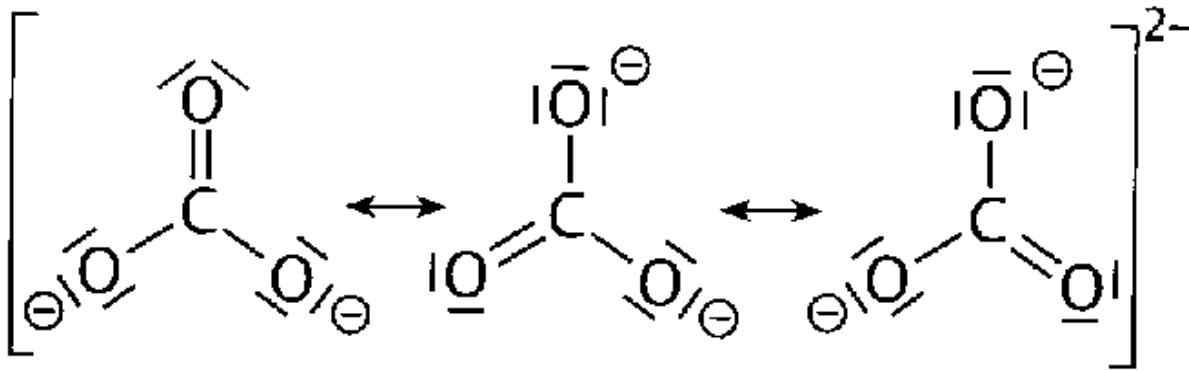
- durch Verbrennung fossiler Brennstoffe
- durch großflächige Waldrodung (Amazonas)

führt(e) zu globaler Klimaänderung:

- Erwärmung der Erdatmosphäre um über 1 K
- dadurch Abschmelzen der Polkappen, Meeresspiegel-Erhöhung und Landverlust (Bangladesch).

Das zu CO₂ isoelektronische, aber dipolare N₂O (Distickstoffoxid, Lachgas, N≡N⁺-O⁻) wirkt ebenso als Treibhausgas, aber mit **300-facher Treibhaus-Wirkung** wie das unpolare CO₂. **Grund:** IR-aktiv sind nur alle Molekülschwingungen, bei denen sich das Dipolmoment ändert, z.B. unsym. ν(O-C-O) Streckschwingung!

Carbonate:



- trigonal-planar, isoster / isoelektron. zu Nitrat ($C \cong N^+$)
- negative Ladung verteilt sich auf 3 O-Atome zu je $2/3$
- C-O Bindungsordnung $1 \frac{1}{3}$

Vorkommen, Soda über Solvay-Verf., Verwendung, Härte etc. bereits besprochen (s.o.).

6.2.6 CN-Verbindungen + Pseudohalogenide

- $X^- =$ Cyanid $C \equiv N^-$ $N \equiv C - C \equiv N$ Dicyan
 Cyanat $O = C = N^-$
 Thiocyanat $S = C = N^-$ $N \equiv C - S - S - C \equiv N$ Dirhodan
 Azid $N = N = N^-$

Beziehung zu Halogenen:

- Bildung von HX, in Wasser Protolyse zu $H_3O^+ X^-$
- AgX schwerlöslich in Wasser
- Oxidation $2 X^- \longrightarrow X_2 + 2 e^-$ (nicht in allen Fällen)
- Interhalogen-Pseudohalogen-Verbindungen, Br-CN ...
 $NaCN + Cl_2 \longrightarrow Cl-CN + NaCl$ Chlorcyan
- X^- wie Hal^- Komplexligand $[AgCl_2]^-$, $[Ag(CN)_2]^-$

Cyanwasserstoff-Synthese

1. Ammonoxidation v. Methan (Andrussow-Verfahren):



2. Ammondehydrierung von Methan (Degussa-BMA-Verfahren):

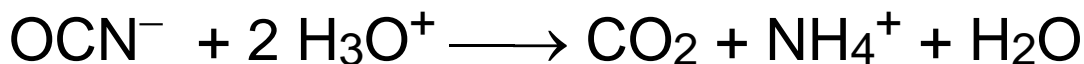
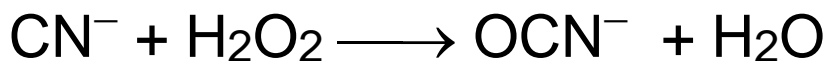


drucklos, kurze Verweilzeit bei 1200°C an Pt-Netz
 HCN Kp. 26°C, in H₂O Blausäure = schwache Sre.
 $K_S = 7 \times 10^{-10}$, Salze basisch infolge Hydrolyse.

Cyanid-Oxidation

Cyanid und isoel. CO koordinieren Fe²⁺ der Häm-Gruppe von Hämoglobin → O₂ Aufnahme blockiert.

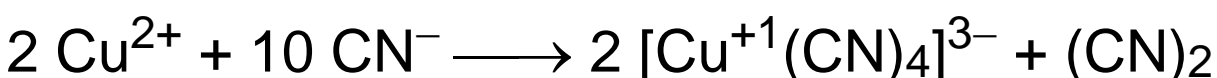
Entgiftung von Cyanid durch Oxidation zu Cyanat:



Nucleophiler Abbau von S₈:

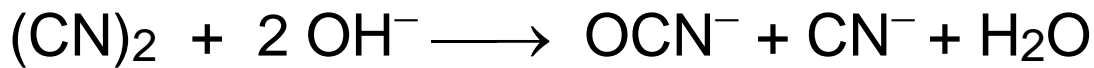


Oxidation von Cyanid zu **Dicyan**, z.B. mit Cu²⁺:

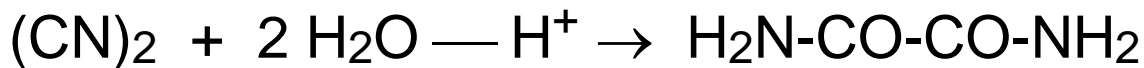


Reaktion dient auch zur **Maskierung** von Cu bei Abtrennung von Cd (CdS Fällung aus $\text{Cd}(\text{CN})_4^{2-}$)

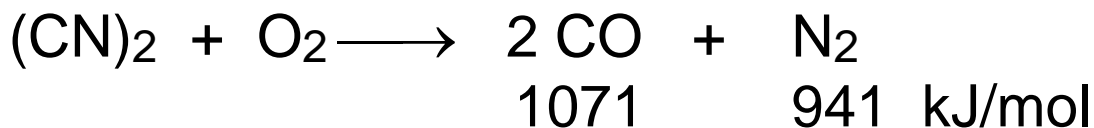
Dicyan-Disprop. im Basischen (ähnl. Chlor)



Dicyan-Hydrolyse im Sauren zu Oxalsäure /-amid

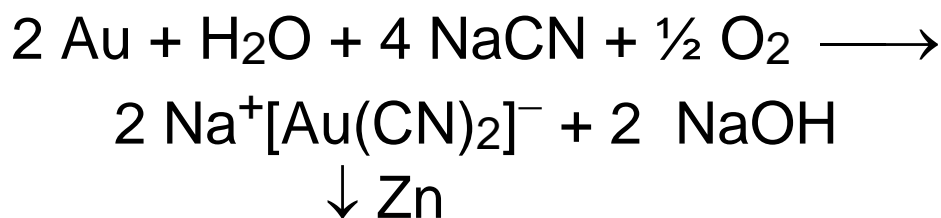


Dicyan-Verbrennung liefert heißeste Flamme (5000°C)



Cyanidlaugerei zur Gewinnung von Gold und Silber:

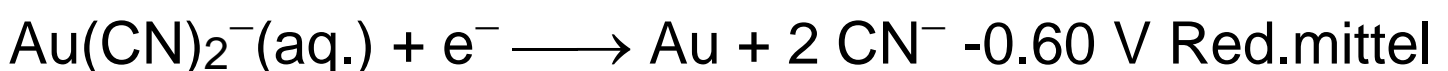
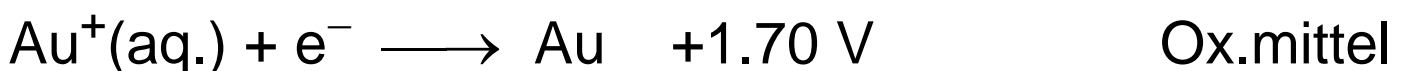
nassvermahlene Ag/Au-Erze werden gut belüftet mit Natriumcyanid-Lösung behandelt



Cyanid aus $[\text{Zn}(\text{CN})_4]^{2-}$ z.T. wieder zurückgewonnen.

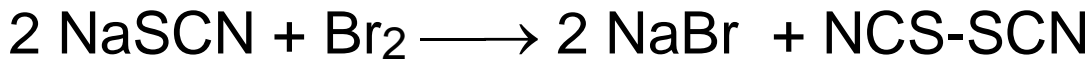
Luftoxidation der elementaren Edelmetalle durch

Verschiebung der Redoxpotentiale via Komplexbildung (Nernst'sche Gleichung $c(\text{Au}^+) \rightarrow 0!$) ermöglicht:

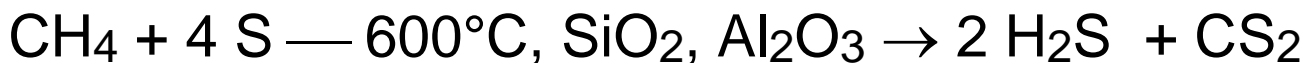


6.2.7 CS-Verbindungen

Thiocyanat (Rhodanid) Oxidation zu **Dirhodan**:



Schwefelkohlenstoff CS₂:

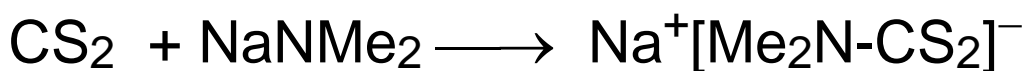
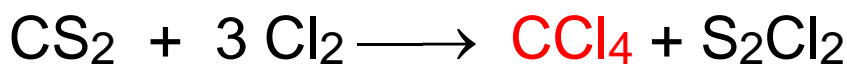


Kp. 46°C, niedriger Flammpunkt, lange C-S Bindung,
giftig

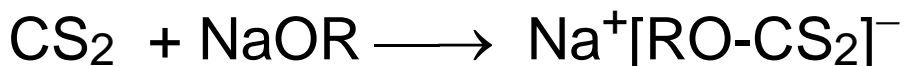
Verwendung CS₂:

Lösemittel für weißen Phosphor P₄ und Schwefel S₈

Industrielle Synthese von Tetrachlorkohlenstoff:



Na-dimethylamid Dithiocarbamat-Komplexligand



Na-alkoxid Xantogenat-Komplexligand

Xanogenat wird zum Lösen von Viskose
(Cellulosefasern) verwendet.

6.3 Silicium

6.3.1 Bedeutung + Historisches

- Zweithäufigste Element (27 Atom%) der Erdkruste nach O (46 Atom%). Beide zusammen stellen vier von fünf Atomen im Bereich der Erdoberfläche.
- Mit Kohlenstoff verbindet man "Leben", mit Silicium "Zukunft": unerschöpfliche Ressourcen, neue Materialien (Keramiken, anorganische Fasern), Katalysatoren (Zeolithe), Energiefarmen (Solarzellen), "künstliche" Intelligenz (Mikroelektronik) etc. .

1771 Scheele	SiF_4 aus SiO_2 und HF
1823 Berzelius	Si aus $\text{K}_2\text{SiF}_6 + \text{K}$
1857 Wöhler	$\text{SiHCl}_3 / \text{SiH}_4$ d. Hydrolyse v. Mg_2Si
1863 Friedel, Crafts	SiEt_4 aus $\text{SiCl}_4 + \text{ZnEt}_2$
1901 Kipping	Silicone $[-\text{R}_2\text{Si}-\text{O}-]_n$
1943 Müller, Rochow	Direktsynthese $\text{R}_n\text{SiCl}_{4-n}$ industrielle Siliconchemie
1981 West	$\text{Mes}_2\text{Si}=\text{SiMes}_2$ (Mesityl) Konzept der kinetischen Stabilisierung

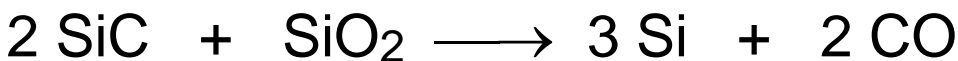
6.3.2 Silicium-Herstellung

Rohsilicium (~98%): aus Quarzsand und Koks im elektrischen Ofen bei 2000°C, 500.000 t/a:

Bei SiO₂ Überschuss:



Bei Koks Überschuss:



Reinsilicium (>99.98%):



Reinigung: fraktionierte Destillation von "Silicochloroform" = Trichlorsilan

alternativ: Chlorierung von Si-Abfällen zu SiCl₄, Destillation, Reduktion mit Mg, Zn.

Labor:



auch aluminothermisch

Ultrareines Silicium (>99.999999999%, Verunreinigungen unter 10⁻⁹ bzw. <1 ppb, 5000 t/a)

durch **Zonenschmelzverfahren** und durch **Tiegel-Kristallziehverfahren**:

Polykristallines Reinsilicium wird geschmolzen, zylindrischer Einkristall mit 30 cm Durchmesser (späterer gesägter Si-Wafer) wird aus der Schmelze gezogen.

Über eine bewegliche Induktionsschleife erhitzt wandert eine Zone geschmolzenen Siliciums langsam durch den Si-Kristall. Verunreinigungen reichern sich in der Schmelze an (**Schmelzpunktniedrigung !**), Schmelzzone wandert an das Stabende, während ultrareines, einkristallines Si aus der Schmelzzone kristallisiert. Sägen von Einkristall-Scheiben (Si-Wafer) → viel Si-Schrott für Recycling!

Alternative: **Chemical-Vapor-Deposition (CVD)** - Aufdampf-Zersetzung: epitaktisches (= einkristallines) Wachstum einer Silicium-Einkristall-Nanometerschicht durch thermischen Zerfall von Monosilan (oder Disilan) auf einer Oberfläche → ressourcensparend im Vergleich zu State-of-the-Art Sub-Millimeter dicken gesägten Si-Einkristall-Wafern für übliche „Silicium-Dickschicht“-PV-Zellen:



↓

SiH₄ = metastabile, endotherme Verbindung, selbstentzündlich an Luft (reagiert mit O₂ und H₂O).

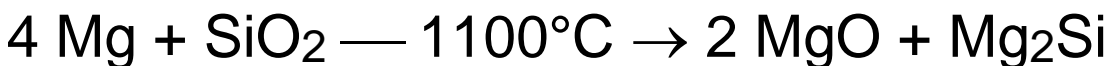
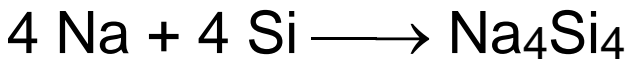
6.3.3 Silicide und Silane

Silicide: ähnliche Strukturprinzipien wie **Boride**.

Metallreiche Silicide: M_nSi ($n = 1, 2 \dots 6$)

Si-reiche Silicide: MSi_m ($m = 1, 2, 3, 6$)

Reduktion von Si und SiO_2 durch Metalle:



Si-Struktureinheit **Beispiel** **Hydrolyseprodukt**

$[Si]^{4-}$ -Anion

isoel. zu Ar

Mg_2Si

SiH_4 Monosilan

$[Si_2]^{6-}$ -Paare

isoel. zu F_2

U_2Si_2

Si_2H_6 Disilan

$[Si^{2-}]_n$ - Ketten

isoel. zu S_n

$CaSi$

$[SiH_2]_n$ Polysilen

Ketten wie S_n

$[Si_4]^{4-}$ - Tetraeder

isoel. zu P_4

K_4Si_4

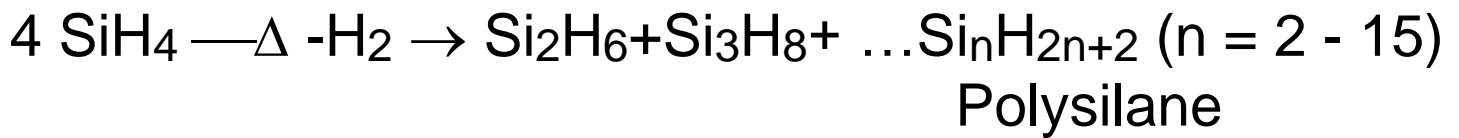
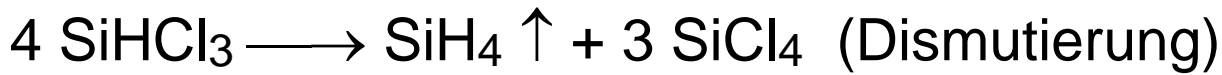
$[SiH]_n$ Polysilin

gewellte Schichten wie P_n

Zintl-Anionen /-Konzept

Synthese von Polysilanen Si_nH_{2n+2} / Si_nH_{2n} cyclisch





6.3.4 Silicium-Sauerstoff-Verbindungen

Neun SiO₂-Modifikationen:

6 Modifikationen mit allseitig **Ecken-verknüpften Tetraedern**: durch leichte Verzerrung bei gleicher Verknüpfung geht die α - in die β -Modifikation über.

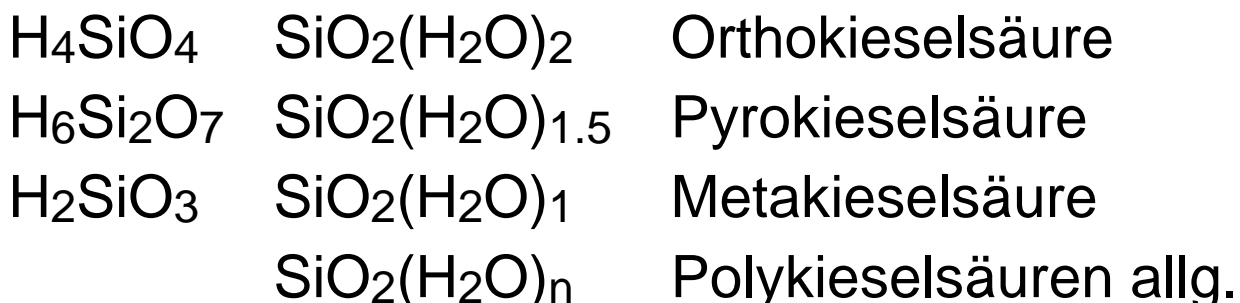
$\alpha\text{-Quarz} \rightleftharpoons \beta\text{-Quarz}$ $\uparrow\downarrow 867^\circ\text{C}$	helikale Ketten = rechts od. links gewunden, Enantio-morphie, spiegelbildliche Kristalle, optische Aktivität
$\alpha\text{-Tridymit} \rightleftharpoons \beta\text{-Tridymit}$ $\uparrow\downarrow 1470^\circ\text{C}$	Wurtzit-Gitter Si: hdp + 1/2 TL O: KZ 2 zwischen Si
$\alpha\text{-Cristobalit} \rightleftharpoons \beta\text{-Cristobalit}$ $\uparrow\downarrow 1713^\circ\text{C}$ Schmelze	Zinkblende-Gitter (Diamant) Si: kdp + 1/2 TL O: KZ 2 zwischen Si unterkühlt = Quarzglas ungeordnetes Netzwerk anisotrop = nicht exakt def.

Natur: Amethyst (violett, mit 0.2% BPO₄), Rosenquarz (rosa), Bestandteil in Granit, Gneis, Sandstein. **Wasserhaltig:** Opal, Achat, Onyx, Jaspis u.a. Halbedelsteine (Mineraliensammlung).

2 Hochdruck-Modifikationen (metastabil, höchste Dichte, Meteorkrater, Schockwelle von Hitze und Druck): Coesit (SiO₄-Tetraeder), Stishowit (SiO₆-Oktaeder = Rutil-Gitter wie TiO₂).

Kieselsäuren und deren Salze (Silikate):

Hydrate des Anhydrids SiO₂ entstehen beim Ansäuern wässriger Lösungen von Na₄SiO₄ (**Natronwasserglas**). Diese enthalten das **Orthosilikat-Anion [SiO₂(OH)₂]²⁻** und viele mehr. Bei Ansäuern setzt pH-abhängig eine **Polykondensation (Wasserabspaltung)** zu Pyro- und Metakieselsäuren ein:



Gewinnung von Natronwasserglas und Hydrolyse:

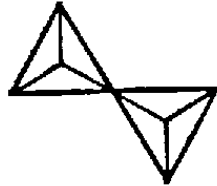


Systematik der Silicate:

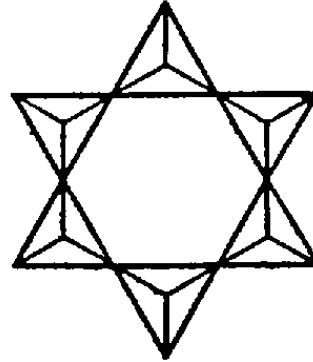
Ecken-verknüpfte SiO_4 -Tetraeder
(nur O-Ecken in Projektion gezeigt):



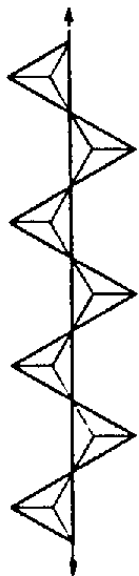
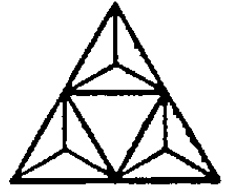
1. Insel
 SiO_4^{4-}



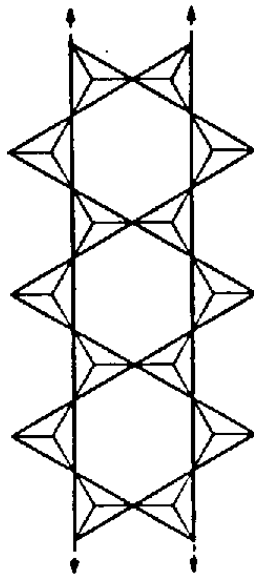
2. Gruppe
 $[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$



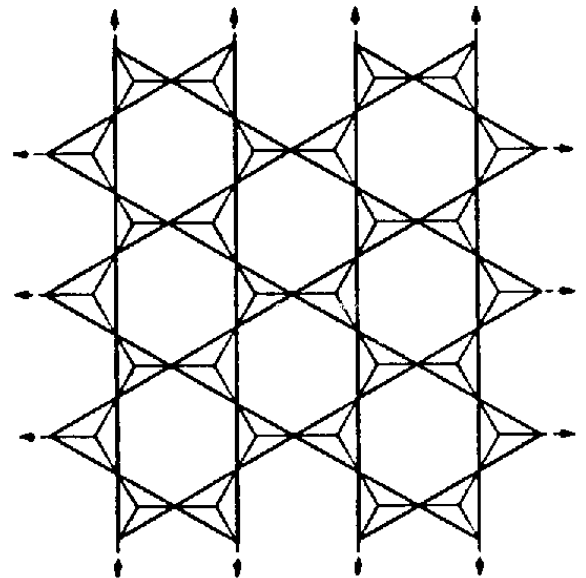
3. Ring
 $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$



4. Kette
 $[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$



5. Band
 $[(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}]_n$



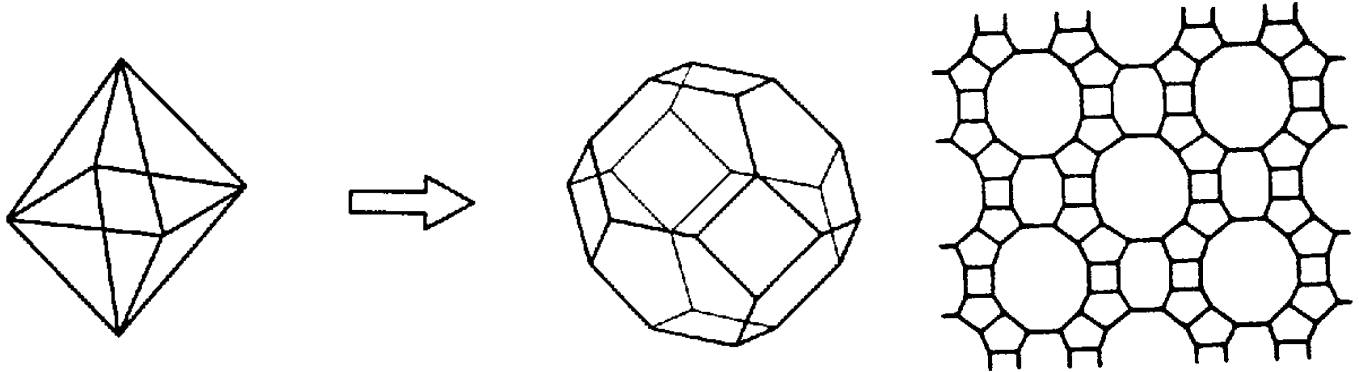
6. Schicht
 $[(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}]_n$

Name	gemeins. Ecken ↓ O pro Si	allgem. Formel
neso	0	SiO_4^{4-}
Insel	SiO_4	$\text{M}_2[\text{SiO}_4]$ (M = Be, Zn) KZ 4 Olivin $(\text{Mg,Fe})_2[\text{SiO}_4]$ KZ 6 Nephelin $\text{NaAl}[\text{SiO}_4]$ Granat $\text{Ca}_3\text{Al}_2[\text{SiO}_4]_3$ Zirkon $\text{Zr}[\text{SiO}_4]$ KZ 8 Topas $\text{Al}_2(\text{F,OH})_2[\text{SiO}_4]$
soro	1	$[\text{Si}_2\text{O}_7]^{6-}$
Gruppen	$3+1/2$ $(\text{SiO}_{3.5})_2$	$\text{Zn}_4(\text{OH})_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$ $\text{Sc}_2[\text{Si}_2\text{O}_7]$, $\text{Pb}_3[\text{Si}_2\text{O}_7]$
cyclo	2	$[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ n = 3,4,6,8
Ring	$2+2/2$ SiO_3	Bentionit $\text{BaTi}[\text{Si}_3\text{O}_9]$ 6-Ring Beryll $\text{Al}_2\text{Be}_3[\text{Si}_6\text{O}_{18}]$ 12-R.
ino	2	$[(\text{SiO}_3)^{2-}]_n$ Pyroxene
Ketten	$2+2/2$ SiO_3	Diopsid $\text{CaMg}[\text{SiO}_3]_2$, Spodumen $\text{LiAl}[\text{SiO}_3]_2$
Bänder	2 3	$[(\text{Si}_4\text{O}_{11})^{6-}]_n$ Amphibole Tremolit = $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH})_2[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2$ Asbest (Spaltbarkeit)

Zeolith-Strukturen:

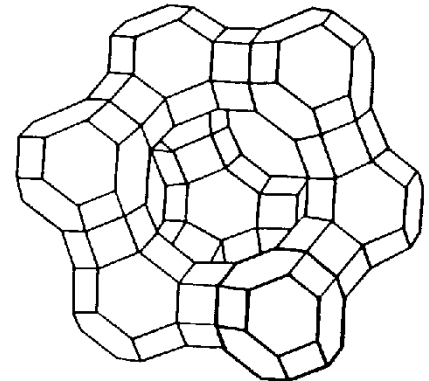
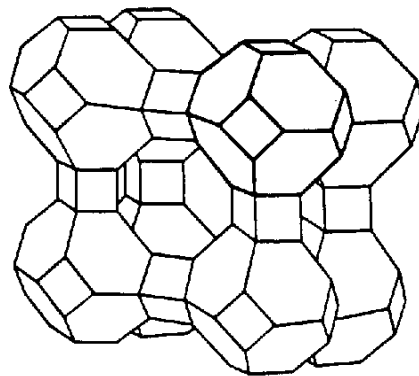
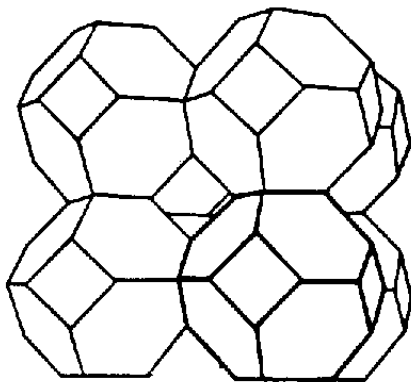
Jeder Eckpunkt bedeutet eine Tetraedereinheit MO_4 (M = Al, Si), terminale + verbrückende O.

Sekundär-Baueinheit über 4-Ring- oder 6-Ring-Flächen zu Käfigen zusammen gesetzt.



Oktaeder kappen → Sekundär-B.
(fortgesetzt ergäbe Kuboktaeder)

Schnitt durch
Kanal-/ Käfigstruktur



Sodalith

β -Käfig 660 pm
Kanal 220

Zeolith A

α -Käfig 1140 pm
Kanal 420 pm

Faujasit

Super-Käfig 1270 pm
Kanal 720 pm

Zeolith-Verwendung:

Katalysatoren und Katalysatorträger (hohe Lewis- und Protonenacidität der Si-OH-Al Baugruppen)

Molekularsiebe (selektiv in Abhängigkeit von Kanalgröße: 1-Buten geht rein, iso-Buten nicht etc.)

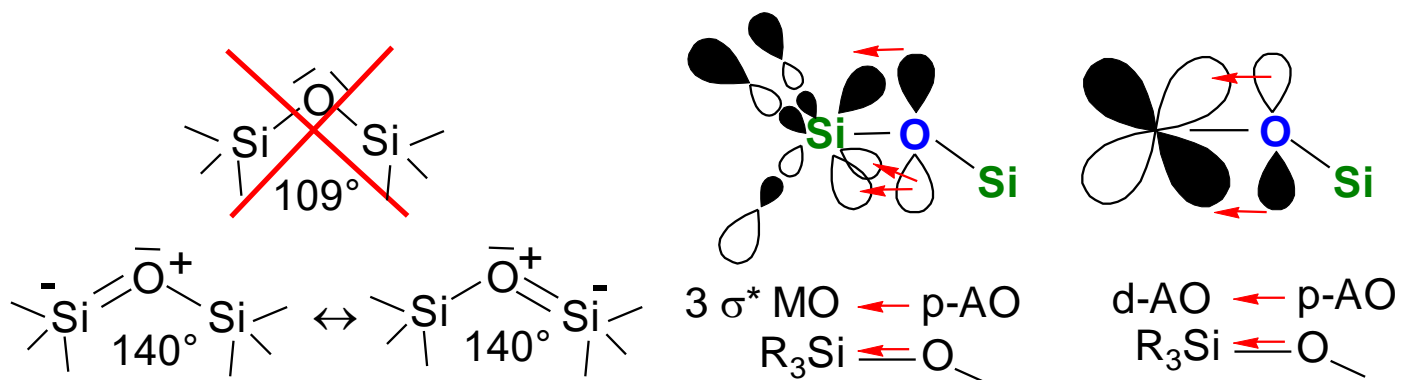
Adsorption / Trockenmittel: elektrost. od. van der Waals-Kräfte (Trocknung organ. Lösemittel).

Ionenaustauscher Na^+ gegen Ca^{2+} (Wasserenthärtung in Waschmitteln).

Si-O Bindungsverhältnisse (wichtig !)

Doppelbindungsregel: Elemente ab der 3. Periode beteiligen sich ungerne an p_π - p_π Doppelbindungen (geringes Überlappungsintegral im Gegensatz zu B-F).
 → keine $>\text{Si}=\text{O}$ Bindungen wie in Ketonen $>\text{C}=\text{O}$, dennoch Si-O Mehrfachbindungsanteile, erkenntlich an Si-O Bindungsverkürzung und Si-O-Si Winkeln von i.d.R. 120 - 180° ($> 109^\circ$ Tetraeder).

Mehrfachbindungsanteile kommen in folgenden mesomeren Grenzformen und Orbital-Wechselwirkungsschemata zum Ausdruck:



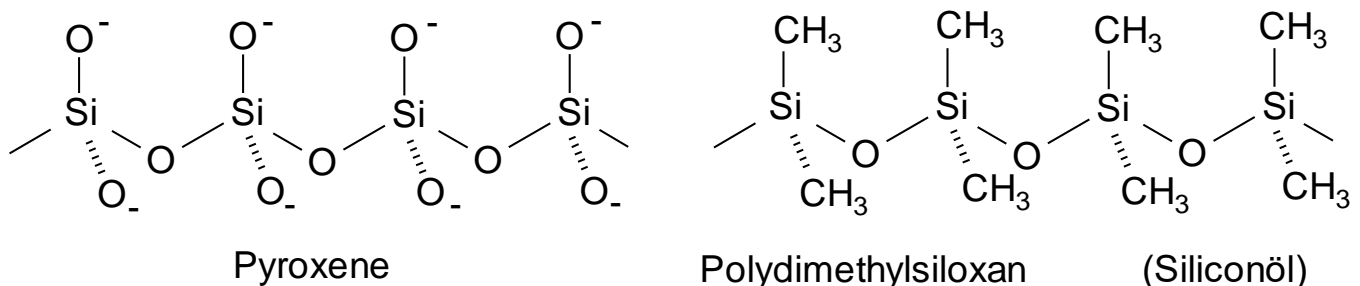
Die Stabilisierung negativer Ladung am O durch leere σ^* -Orbitale der SiR_3 Gruppe (**negative Hyperkonjugation**) ist die treffendere Beschreibung als die p_π - d_π Wechselwirkung.

Wegen dieser Stabilisierung negativer Ladung gilt:

Si-O Einheiten sind weniger basisch als C-O
Si-OH Einheiten sind stärker acide als C-OH

Silikone:

wichtigste Klasse anorganischer polymerer Kunststoffe (ca. 1 Mio jato); leiten sich ab von Silikaten (Si-O-Si-O-Si Gerüst) in denen alle terminalen Si-O Bindungen durch Si-Me (allg. Si-R) Bindungen ersetzt sind:



anorganisches Gerüst + organische Verpackung (Peripherie), d.h. z.T. löslich in organischen Lösemitteln, wasserabweisend.

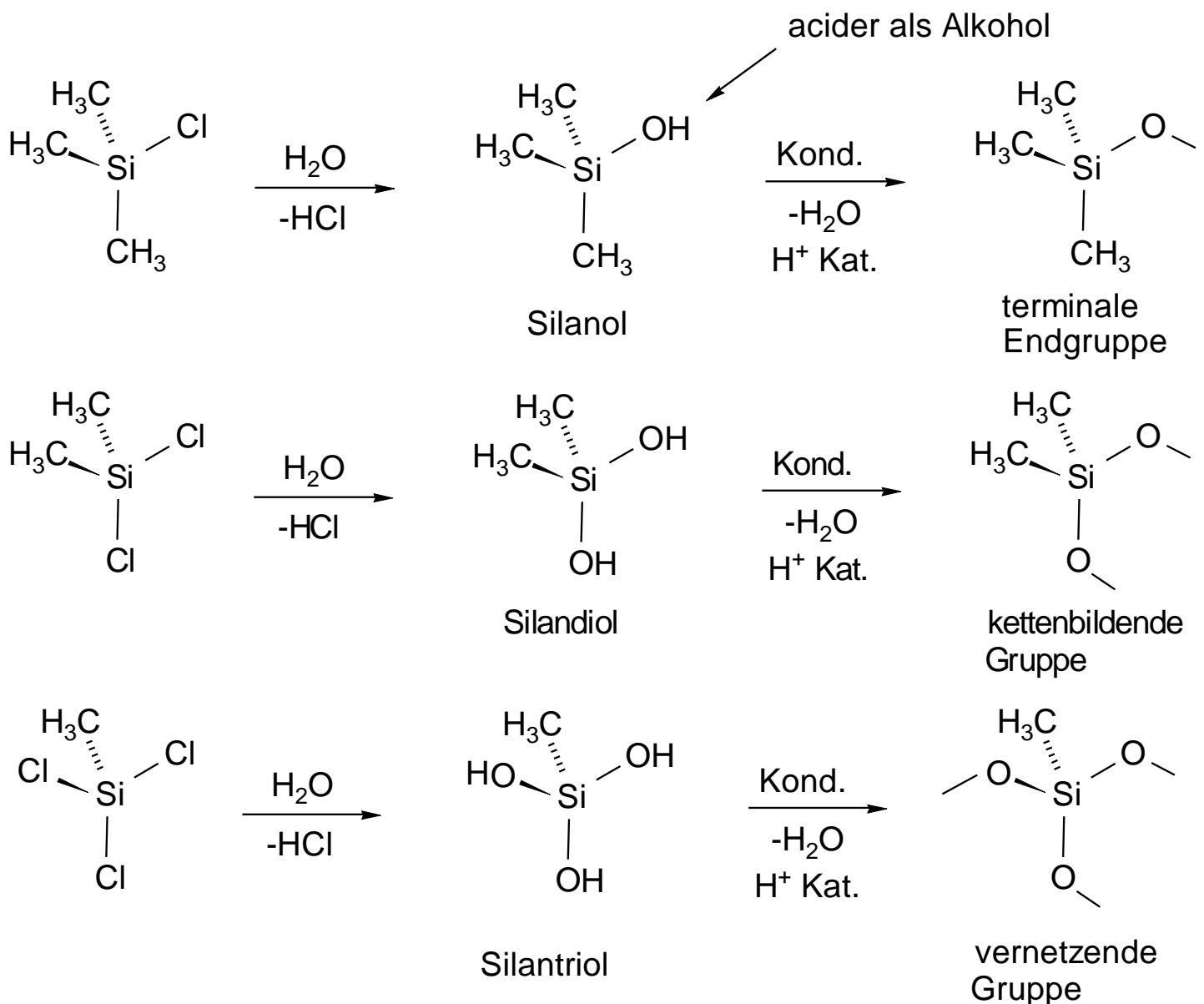
Silikon-Synthese (Rochow, Müller): Me = Methyl
 $\text{Si} + 2 \text{MeCl} \xrightarrow{\text{Cu Kat.}} \text{Methylchlorsilane } \text{Me}_x\text{SiCl}_{4-x}$
 oxidative Addition an Si → destillative Trennung →

MeSiCl_3 Vernetzer

Me_2SiCl_2 Kettenbildner

Me_3SiCl Endgruppenbildner

Hydrolyse der drei Komponenten liefert Silanole, die zu Silikonen unter Wasserabspaltung kondensieren:



Nachvernetzung von O-Si-O-Si Ketten zu Elastomeren über katalytische Verfahren der Hydrosilylierung oder über Peroxide (\rightarrow Master-Vorlesung AC-5).

Silikon-Eigenschaften:

Si-CH₃ + Si-O chemisch inert \longrightarrow physiologisch stabil!

Verbrennungsprodukte CO₂ + SiO₂ \longrightarrow ökologisch!

Thermischer Abbau: SiO₂ = Isolator vgl. Graphit = Leiter (v. organ. Kunststoffen) \rightarrow Isolationsmaterial Trafos etc.

Si-O-Si Bindungsrotation leicht \longrightarrow flüssig von -100 bis +250°C (Hydrauliköle)

6.4 Ergänzende Gruppenbetrachtung - die schweren Homologen Ge, Sn, Pb

6.4.1 Herstellung und Verwendung der Elemente

$\text{GeO}_2 + 2 \text{H}_2 \longrightarrow \text{Ge} + 2 \text{H}_2\text{O}$ < 80 t/a Halbleiter-Ind.

SnO_2 (Zinnstein) + 2 C \rightarrow Sn + 2 CO Lötten / Platinen

Indium-Tin-Oxide (ITO) ist ein wichtiges Transparent Conducting Oxide (TCO) für OLED, PV-Zellen

Röstreduktionsverfahren:

PbS (Bleiglanz) + $3/2 \text{O}_2 \longrightarrow \text{PbO} + \text{SO}_2$ (Rösten)

$\text{PbO} + \text{CO}$ (aus Koks) $\longrightarrow \text{CO}_2 + \text{Pb}$ (Reduktion)

Röstreaktionsverfahren:

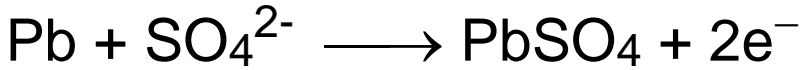
$3 \text{PbS} + 3 \text{O}_2 \longrightarrow \{\text{PbS} + 2 \text{PbO}\} + 2 \text{SO}_2$

$\{\text{PbS} + 2 \text{PbO}\} \xrightarrow{\Delta} 3 \text{Pb} + \text{SO}_2$

Bleiakkumulator:

Eine Blei-Elektrode und eine mit Bleidioxid belegte Elektrode tauchen in 20% Schwefelsäure (Elektrolyt) ein; Potentialdifferenz 2.04 V; bei Stromentnahme laufen folgende Reaktionen ab:

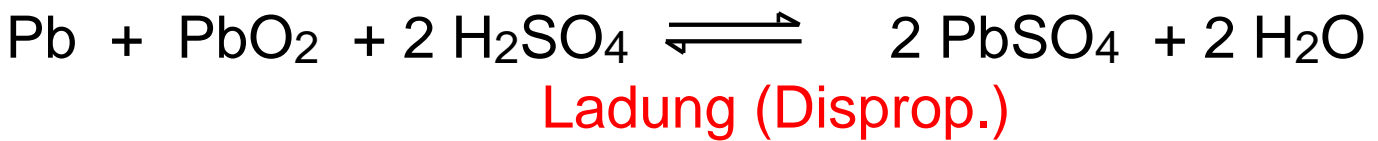
Minus Pol (beim Entladen):



Plus Pol (beim Entladen):



Gesamtreaktion: **Entladung (Komprop.)**



Ladungszustand kontrollierbar über Dichte v. H_2SO_4 .

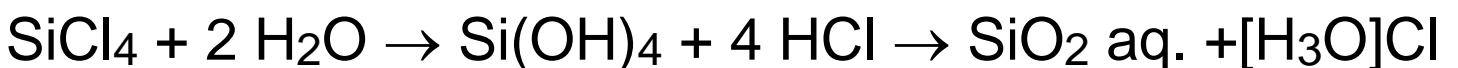
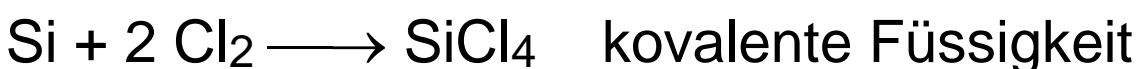
6.4.2 Halogen- und Sauerstoff-Verbindungen

für C, Si, Ge ist +4 die stabilste Oxstufe EX_4

für Sn, Pb ist +2 die stabilste Oxstufe EX_2

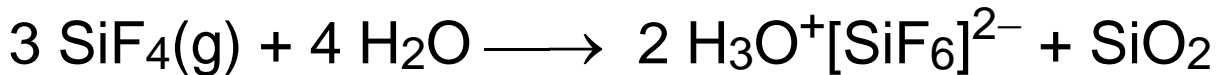
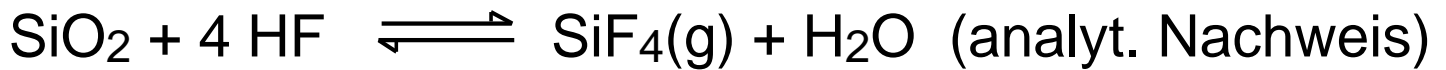
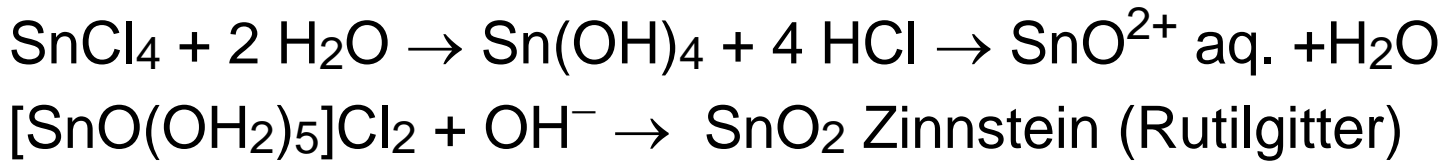
EXP: CCl_4 hydrolysiert nicht (keine leeren d-Orbitale von C, in die der nucleophile Angriff von H_2O erfolgen könnte, keine Erhöhung der KZ 4).

SiCl_4 hydrolysiert stürmisch (H_2O Angriff in leeres d-Orbital, Zwischenprodukt $\text{SiCl}_4(\text{OH}_2)$ mit KZ 5)



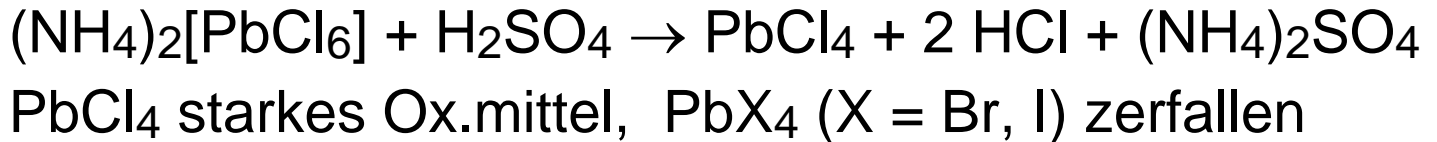
auch GeCl_4 , SnCl_4 und PbCl_4

sind kovalente, hydrolysierbare Flüssigkeiten:



Hexafluorokieselsäure (freie "H₂SiF₆" nicht existent)
starke Säure

SiF₄ (KZ 4) ist ein Gas, SnF₄ (KZ 6) ein Feststoff
mit größerem E = Sn⁴⁺, Pb⁴⁺ sogar KZ 8 [EF₈]⁴⁻

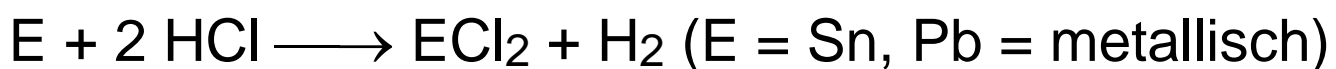


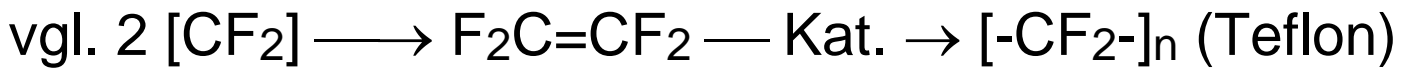
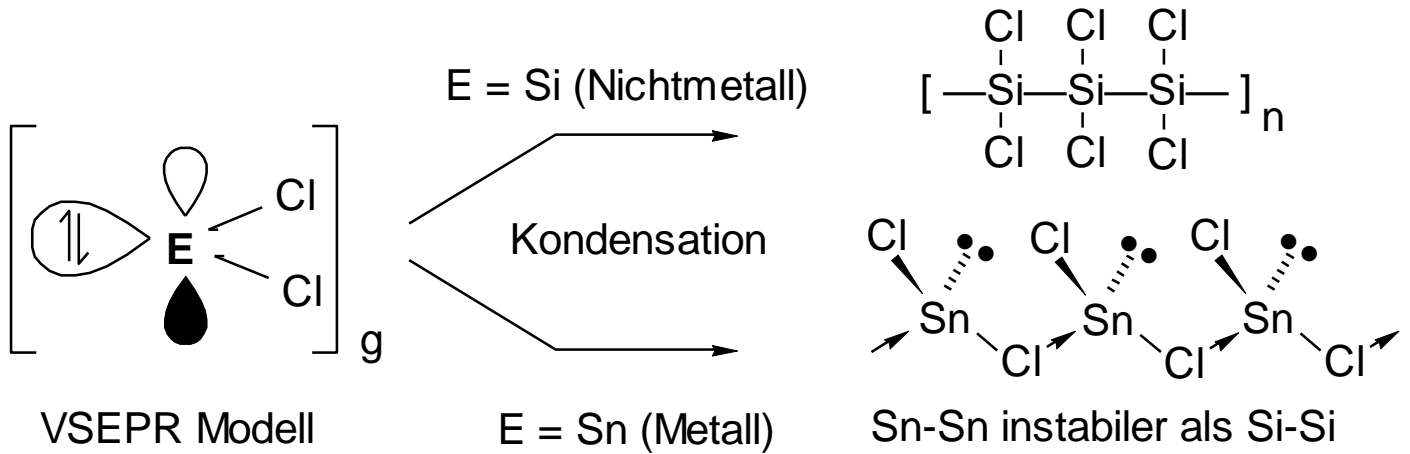
E(II) -Verbindungen: inert ns Pair Effekt

CCl₂, SiCl₂ und GeCl₂ sind instabil und kovalent

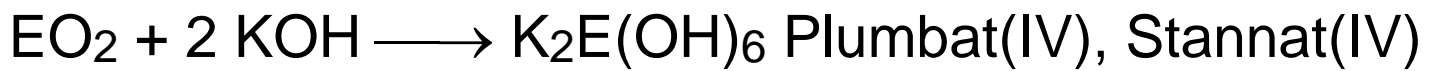
SnCl₂ und PbCl₂ sind stabile ionische Festkörper

SnCl₄ und PbCl₄ sind kovalente Flüssigkeiten

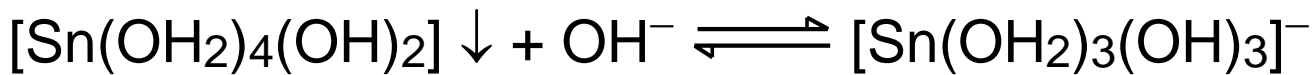
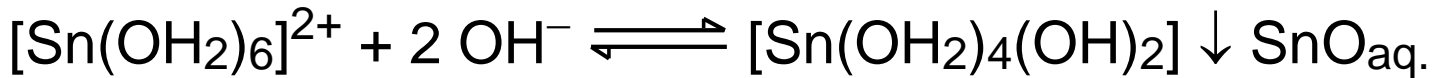




SnO₂ und PbO₂ sind saure Oxide:



Sn(OH)₂ und Pb(OH)₂ sind dagegen amphoter (EXP):



Stannat(II) (auch "Stannit")

Plumbat(II) (auch "Plumbit")

Sn(II) = Reduktionsmittel, Pb(II) deutlich weniger

Pb(IV) = Oxidationsmittel, Sn(IV) deutlich weniger

PbO₂ braunschwarz, Lig.-Metall-Charge-Transfer = LMCT

Pb₃O₄ Mennige, gemischtvalent = (PbO)₂PbO₂, orangefarben LMCT, MMCT.

6.4.3 Wasserstoff-Verbindungen

C_nH_m Kohlenwasserstoffe extrem vielfältig

Si_nH_m Silane deutlich weniger vielfältig

E_nH_m (E = Ge, Sn, Pb) wenige Beispiele

Gründe:

kJ/mol	H_3C-CH_3	$H_3Si-SiH_3$	$H_3Ge-GeH_3$	$H_3Sn-SnH_3$
D(E-E)	356 >	226 >	188 >	155
D(E-H)	411 >	326 >	288 >	200

—→ Stannane und Plumbane neigen zur **Homolyse der E-E und E-H Bindungen** —→ Bildung von $H_2 + EH_4 + E$

Darstellung:

$SnCl_4 + LiAlH_4 \xrightarrow{\text{Ether}} SnH_4$ (+ $Sn_2H_6 + H_2$)

$Mg^{\delta+}/Pb^{\delta-}$ Legierung + 4 HX —→ PbH_4 (+ $H_2 + MgX_2$)

Thermische Stabilität der E-H Bindung nimmt ab:

$C-H > Si-H > Ge-H > Sn-H > Pb-H$

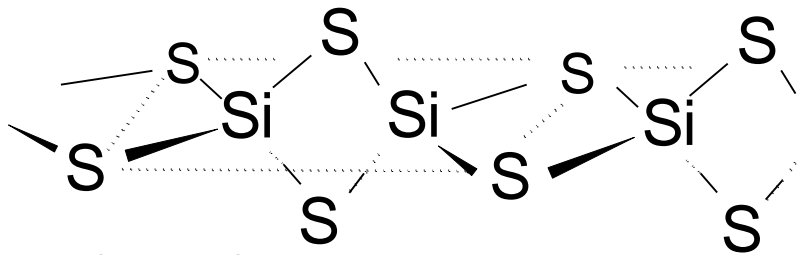
Mit anderen Worten: Neigung zur **E-H Homolyse** nimmt dem Regeltrend folgend von $C-H \rightarrow Pb-H$ zu!

Gleiches gilt auch für **E-C Bindungen** von $C-C \rightarrow Pb-C$:
Früher daher Zusatz von $PbEt_4$ im **verbleiten Benzin**.

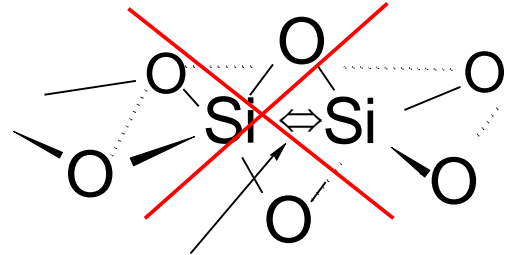
Insbesondere $Sn-H$ und $Pb-H$ (wie auch $Sn-Sn$ und $Pb-Pb$) Bindungen sind im Gegensatz zu $C-H$ und $C-C$ **lichtempfindlich / photolabil**.

6.4.4 Schwefel-Verbindungen

$\text{Si} + 2 \text{S} \longrightarrow \text{SiS}_2$ kantenverknüpfte Tetraeder = Kette
 vgl. SiO_2 eckenverknüpfte Tetraeder = Raumnetz



$\text{Si}^{\delta+} \Leftrightarrow \text{Si}^{\delta+}$ langer Abstand



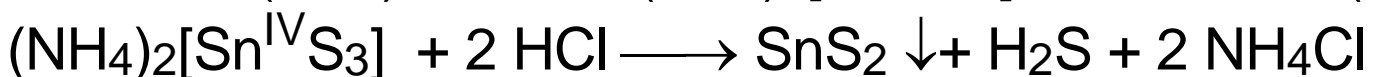
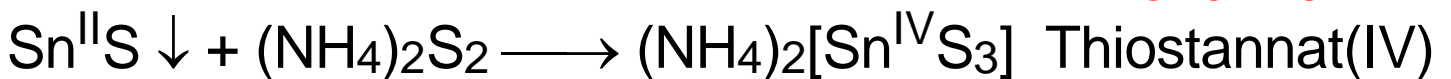
$\text{Si}^{\delta+} \Leftrightarrow \text{Si}^{\delta+}$ Abstoßung

gleicher Trend bei BeCl_2 versus BeF_2 (vgl. 4.5.3)

SnS und SnS_2 existent

PbS_2 nicht existent, Zerfall in PbS und S

SnS_2 amphoterer Sulfid (Kationen-Trennungsgang):



7. Pentele (Pnictogene): Gruppe 15

N P As Sb Bi

7.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^3$

Halbbesetzung \rightarrow viele Ox.stufen, häufigste -3, +3, +5

N und P realisieren alle Ox.stufen von -3 +5

N	P	As	Sb	Bi
Nichtmet.	Nichtmet.	Halbmet.	Halbmet.	Metall
E_2O_3				
sauer	sauer	amphoter	amphoter	basisch
NCl_3	PCl_3	$AsCl_3$	$SbCl_3$	$BiCl_3$
kov.	kov.	kov.	kov./ ion.	ionisch
KZ 1-4	KZ 2-6	KZ 2-6	SbO^+ KZ 4-8	BiO^+

\Rightarrow Kovalenz der Halogenide/-oxide nimmt ab \Rightarrow

\Rightarrow Ionischer Charakter d. Halogenide/-oxide wächst \Rightarrow

\Rightarrow therm. + chem. Stabilität v. E(-3) und E(+5) sinkt \Rightarrow

P_4O_6 ist im Gegensatz zu Bi_2O_3 ein Reduktionsmittel

Bi_2O_5 ist im Gegensatz zu P_4O_{10} ein Oxidationsmittel

Sonderstellung von Stickstoff:

- extrem **hohe Elektronegativität** im Vergleich zu schwereren Homologen, EN(Allred-Rochow):
N 3.1 > Cl 2.8 → 3. Stelle nach F und O.
- **Stabile p_π - p_π Bindungen**: isoel. $\text{IC}\equiv\text{NI}^-$ $\text{IN}\equiv\text{NI}$ $\text{IN}\equiv\text{OI}^+$
P(+3) ebenfalls p_π - p_π Bindungen mit C und N
E(+5) P=O, As=O (p_π - d_π bzw. negat. Hyperkonjug.)

7.2 Stickstoff

N_2 in der Luft 78.1 Vol.%

Gewinnung physikalisch:

Luftverflüssigung nach Linde-Verfahren

(Komprimierung mit Wärmeabfuhr, Abkühlung beim Entspannen, Joule-Thomson-Effekt).

Gewinnung durch fraktionierte Destillation

Kp. N_2 77 K (-196°C) Kp. O_2 90 K (-183°C)

Gewinnung chemisch: (reinst ohne Edelgase)

$2 \text{NaN}_3 \xrightarrow{300^\circ\text{C}} 2 \text{Na} + 3 \text{N}_2$ (Airbag)

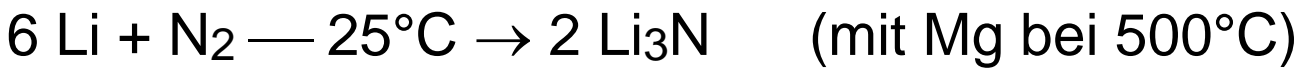
$\text{NH}_4\text{NO}_2 \text{ (NaNO}_2 + \text{NH}_4\text{Cl)} \xrightarrow{70^\circ\text{C}} 2 \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2$

N_2 ist reaktionsträge wegen

- $\Delta H^\circ(\text{N}\equiv\text{N})$ +945 kJ/mol
- großem HOMO-LUMO Gap (MO-Schema)
- fehlendem Dipolmoment / Polarisierbarkeit

Reaktionen A-D von elementarem Stickstoff:

A mit elektropositiven Metallen und Metalloiden



mit B, Al, Si, ÜM bei noch höheren Temperaturen unter Bildung von Nitriden

Nitride (Einteilung ähnlich wie Carbide, Hydride):

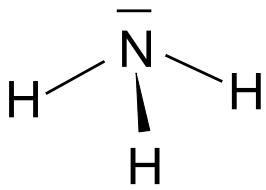
Ionische Nitride	Kovalente Nitride	Einlagerungsnitride
Li ₃ N, Ca ₃ N ₂	BN, Si ₃ N ₄ , P ₃ N ₅	W ₂ N, TaN, TiN
ΔEN groß	ΔEN klein	N auf
Hydrolyse zu NH ₃	Raumgitter, hart, hydrolysestabil	Zwischengitterplätzen
	S ₄ N ₄ , I ₃ N molekular, explosiv hydrolyseaktiv	(Oktaederlücken), inert, hart, oft unstöchiometrisch

B Endotherme Reaktion mit O₂ zu NO (hohe Temp. und thermisches Abschrecken: Diesel + Flugturbinen)

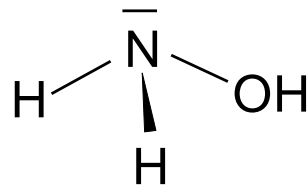
C Exotherme Reaktion mit H₂ zu NH₃ (Haber-Bosch)

D Biologische N₂-Fixierung und Assimilation (Reduktion) zu NH₃: Knöllchen-Bakterien in Leguminosen enthalten Enzym Nitrogenase (aktives 7 Fe + 1 Mo Zentrum).

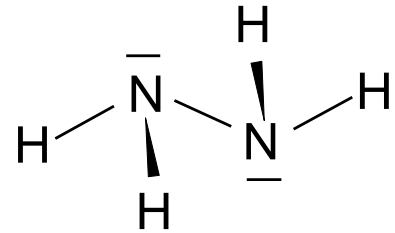
7.2.1 Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen



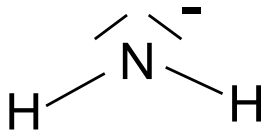
Ammoniak (Azan)



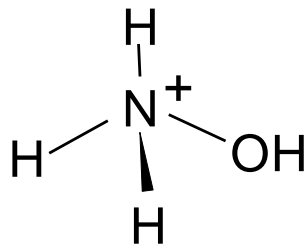
Hydroxylamin



Hydrazin (Diazan)

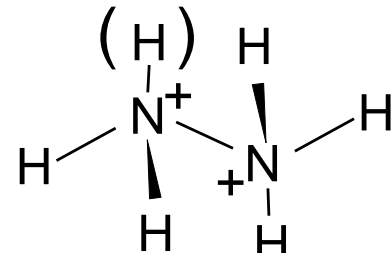


Amid-Ion

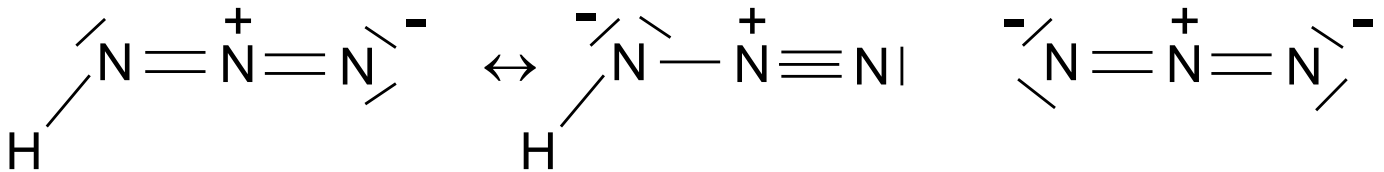


Ammonium-Ion

Hydroxylammonium-

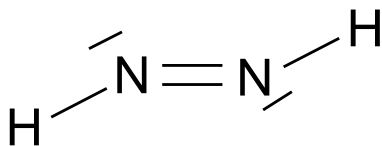


Hydrazinium-Ion

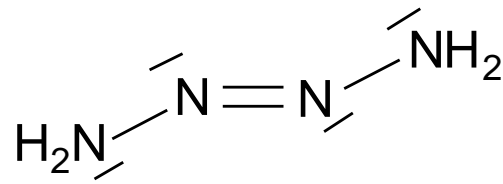


Stickstoffwasserstoffsäure

Azid-Ion



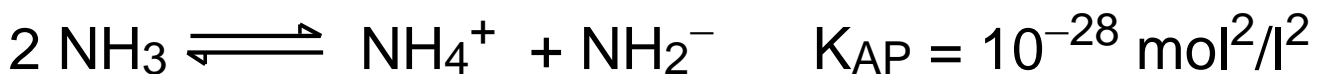
cis/trans-Diazen (Diimin)



cis/trans-Tetrazen

Ammoniak NH₃:

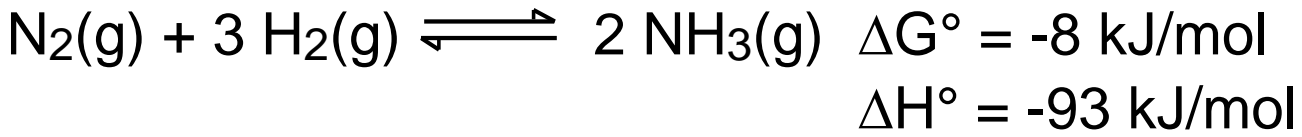
Dipol 1.5 Debye (basisches Lösungsmittel, Na, Ca → solvatisierte Elektronen), Kp. -33°C, Autoprotolyse:



EXP: Springbrunnen, 1 Liter H₂O löst 800 Liter NH₃(g)

$\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$ pK_B = 4.75 schw. Base
guter, rel. harter Komplexligand → Ammin-Komplexe

Haber-Bosch-Verfahren: Ammoniaksynthese (1913)



$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ Reakt. entropisch ungünstig $\Delta S^\circ < 0$
 $K = 10^3 \text{ bar}^{-2}$ aus 4 Teilchen entstehen 2 \longrightarrow
 Freiheitsgrade / Unordnung / Entropie nehmen ab !

Ideal wären hoher Druck und niedrige Temp. , da hohe Temp. sowohl entropisch als auch enthalpisch das Gl.gew. nach links verschiebt ($\Delta G \sim - \ln K$, **Gleichgewichtskonstante K**).

Reales Verfahren: 250-350 bar, 400-500°C.

Anwendung eines **heterogenen Katalysators** (Fe_3O_4 + Promotoren Al_2O_3 , CaO , K_2O) — $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{akt}}$ geträgert.

Problem: Kat. arbeitet erst bei hohen Temperaturen.

- Der Katalysator verschiebt das Gl.gew. **nicht**, er mindert die hohe Aktivierungsenergie der Spaltung von H_2 und N_2 in 2 H-Fe und 2 N-Fe und deren Verknüpfung ($E_a \sim - \ln k$, **Geschwindigkeitskonstante k**).
- Somit begünstigt Kat. gleichermaßen Hin- wie Rückreaktion ($K = k_{\text{Bildung}} / k_{\text{Zerfall}}$).

Verfahrensschritte: H_2 aus Erdgas + H_2O , CO komplett Abtrennen über Konvertierung zu CO_2 + Wäsche mit K_2CO_3 (CO würde mit Fe_3O_4 zu $\text{Fe}(\text{CO})_5$ reagieren).

N₂ aus Rektifikation von verflüssigter Luft.

Bedeutung / Verwendung: 100 Mio Jato weltweit

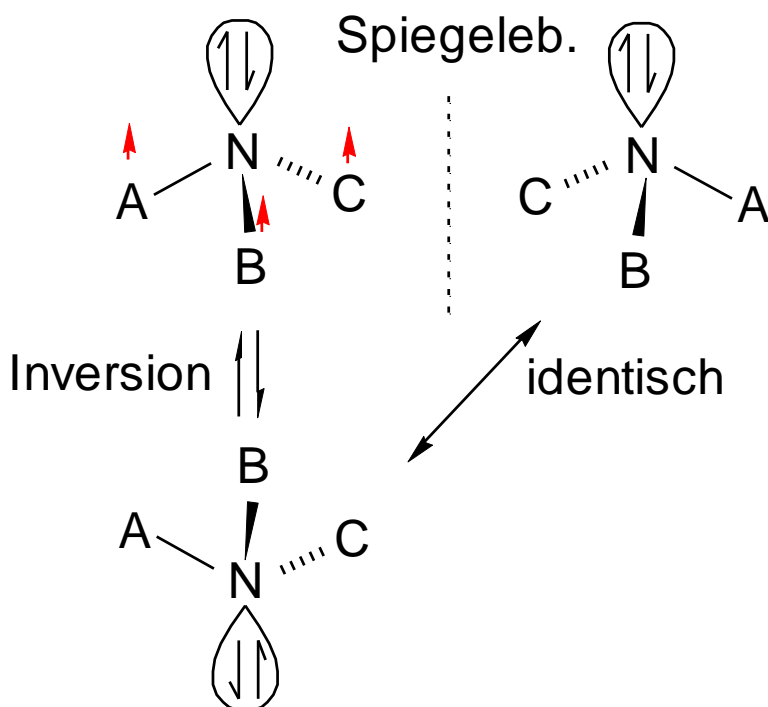
80% Düngemittel NH₄NO₃, (NH₄)₂SO₄, (NH₄)₂HPO₄,
Rest: HNO₃, Sprengstoffe, organ. Amine, Polymere
(Polyamide, Polyurethane etc.), Hydrazin,
Azofarbstoffe.

NH₃ amphoter, wasserähnlich, Salze hydrolysieren:



**NH₄⁺ vom Ionenradius und Hydratationswärme
zwischen K⁺ und Rb⁺ angesiedelt.**

Regenschirm-Umklapp-Mechanismus:

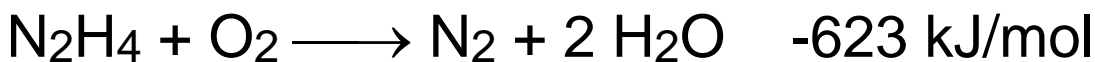


Inversionsschwingung
von Ammoniak 10^{10}
 sec^{-1} und asym. organ.
Amine: Inversion N
durch A,B,C-Ebene
verhindert die
Isolierung optischer
Antipoden (rasche
Racemisierung von
Azanen im Gegensatz
zu asym. Phosphanen
und Alkanen).

Hydrazin N₂H₄:

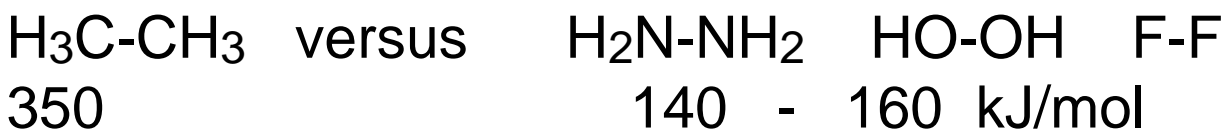
endotherme Verbindung $\Delta H_f^\circ(\text{l}) = +50 \text{ kJ/mol}$
(Zerfall in Elemente)

Verwendung als Raketentreibstoff (+O₂, H₂O₂),
Korrosionsinhibitor für Kesselwasser (bindet O₂)

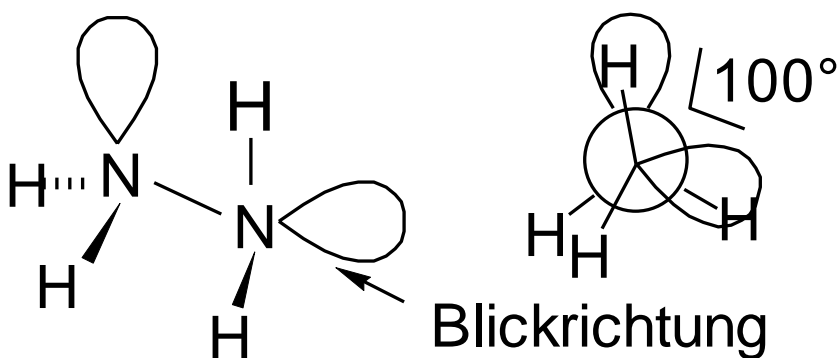


Problem: cancerogen.

Homonucleare N-N (O-O, F-F) Bindungsspaltung leicht
wegen **Abstoßung einsamer Elektronenpaare**:



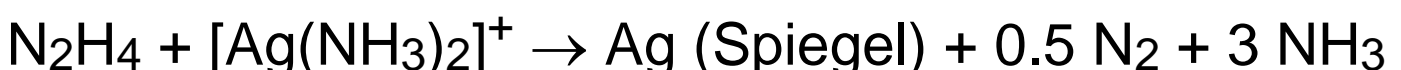
Stabile **gauche-Konformation** der lone-pairs (nehmen
einen Winkel von 100° ein → Newman-Projektion):



Schwächere Base als Ammoniak ($\text{pK}_\text{B} = 4.8$):

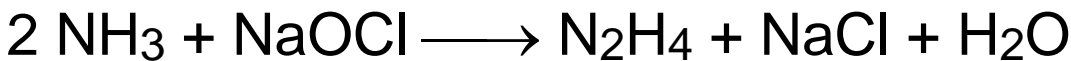
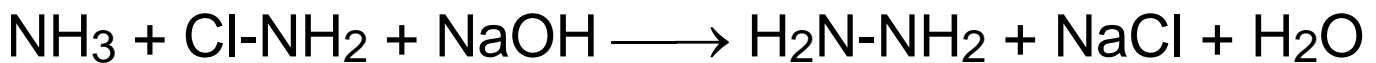
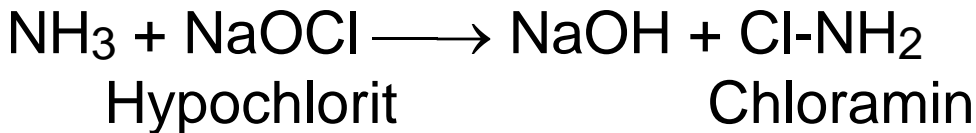


Reduktionsmittel:

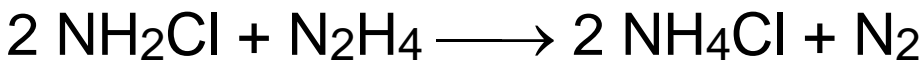


Technische Gewinnung von N_2H_4 d. Oxidation v. NH_3
(20.000 jato westl. Staaten):

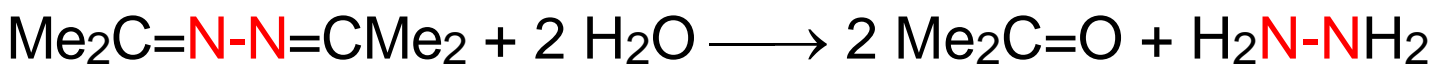
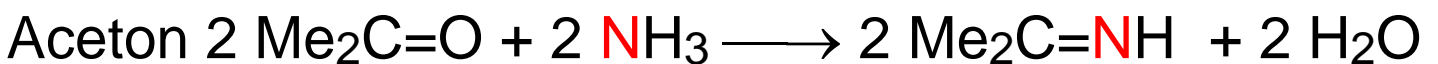
Raschig-Verfahren:



Problem: Nebenreaktion katal. d. Schwermetallionen



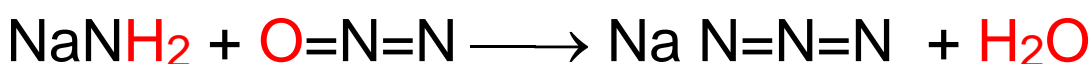
BAYER-Verfahren über Acetonimin → Acetonazin:



BASF-Verfahren (H_2O_2 als Oxidans, State of the Art):



Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 :



Lachgas N_2O Natriumazid



Pseudohalogenid N_3^- : Ähnlichkeit zu Chlorid
je kovalenter Azide, desto brisanter

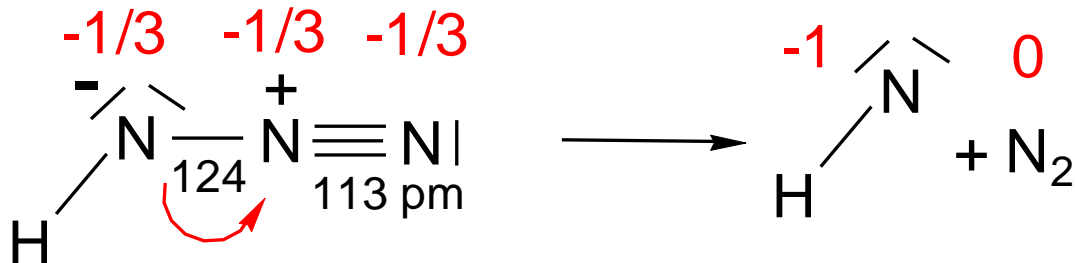


Ionische Azide relativ stabil (\rightarrow Airbag)

HN_3 Prototyp einer metastabilen Verbindung:



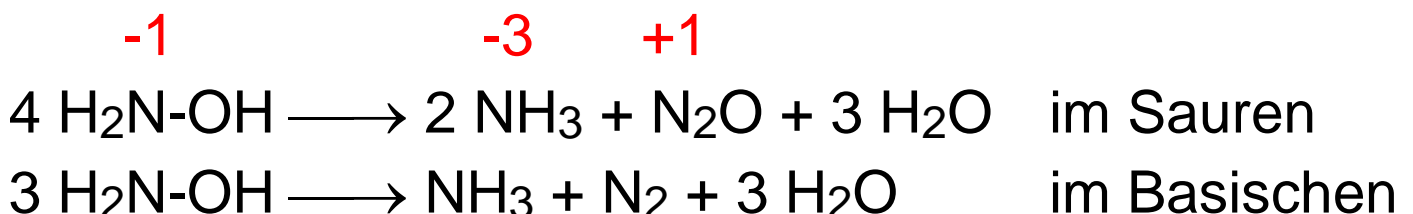
Gewichtige Resonanzform:



N_2 Absp. vorgezeichnet 6 VE Nitren

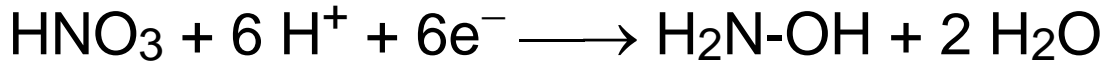
Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N-OH}$

farblose Kristalle, Fp. 32°C , stärkeres Red.mittel als Hydrazin, pK_B 8.2 (weniger basisch als NH_3 , da induktiver Effekt von $-\text{OH}$), disproportioniert leicht:

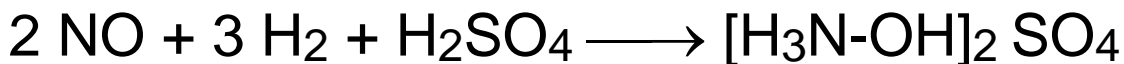


Technische Darstellung (600.000 t/a):

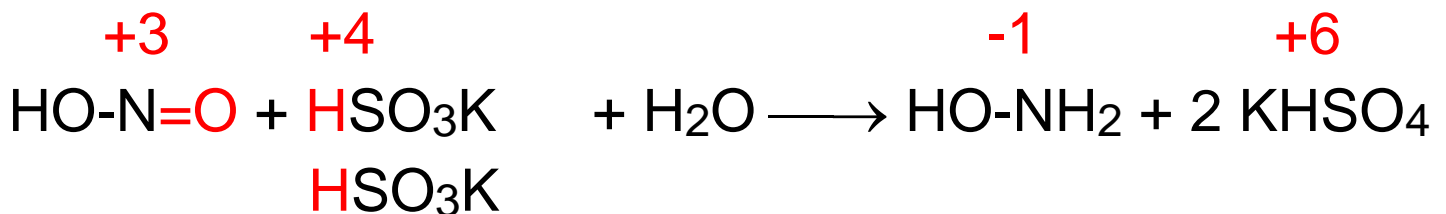
Kathodische Reduktion von Nitrat:



Reduktion von NO durch H₂ /Pt,Pd Kat. in verd. H₂SO₄



Reduktion von Nitrit mit Hydrogensulfit:



Hydroxylamin-disulfonat Intermediat HO-N(SO₃K)₂

Verwendung:

Caprolacton-Synthese \longrightarrow Polyamide

Diazen HN=NH

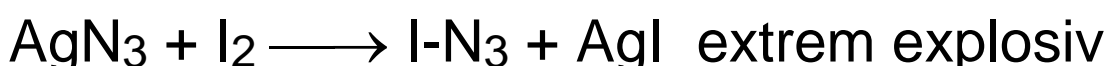
metastabil bei -180°C, Oxidation von Hydrazin, z.B.



org. Derivat PhN=NPh stabil, auch gelb.

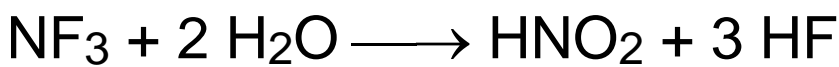
7.2.2 Stickstoff-Halogen-Verbindungen

Chlorazid Cl-N₃, Bromazid Br-N₃, Iodazid I-N₃ (s.o.)



NF₃ Stickstofftrifluorid (N⁺³)

relativ reaktionsträges Gas, hydrolysiert zu HNO₂ + HF, reagiert mit Metallen zu Metallfluoriden (Einsatz bei der Fertigung von integrierten Schaltkreisen / Halbleitertechnik-Ätzprozesse / Flüssigkristalldisplays).

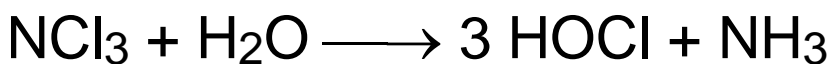


NCl₃ Chlorstickstoff (N⁻³)

hochexplosives gelbes Öl, zerfällt in Chlor und N₂, hydrolysiert zu HOCl.



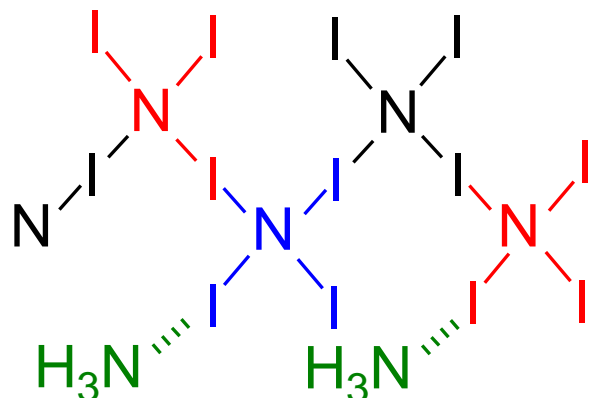
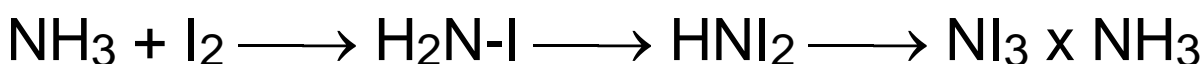
alternativ: Elektrolyse von NH₄Cl üb. Chloramin Cl-NH₂



NI₃ Iodstickstoff (N⁻³)

hochexplosiver Festkörper, **EXP**

zerfällt in Iod und N₂, polymere Struktur, bildet Ammoniakate NI₃ (NH₃)_x



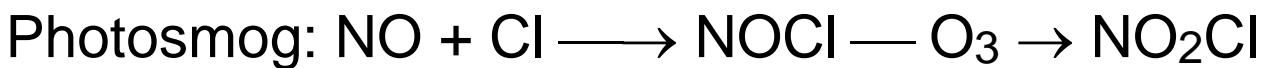
NOCl Nitrosylchlorid

Säurechlorid der Salpetrigen Säure, liefert Nitrosyl-Kation NO^+ , Bestandteil von Königswasser:



NO₂Cl Nitrylchlorid

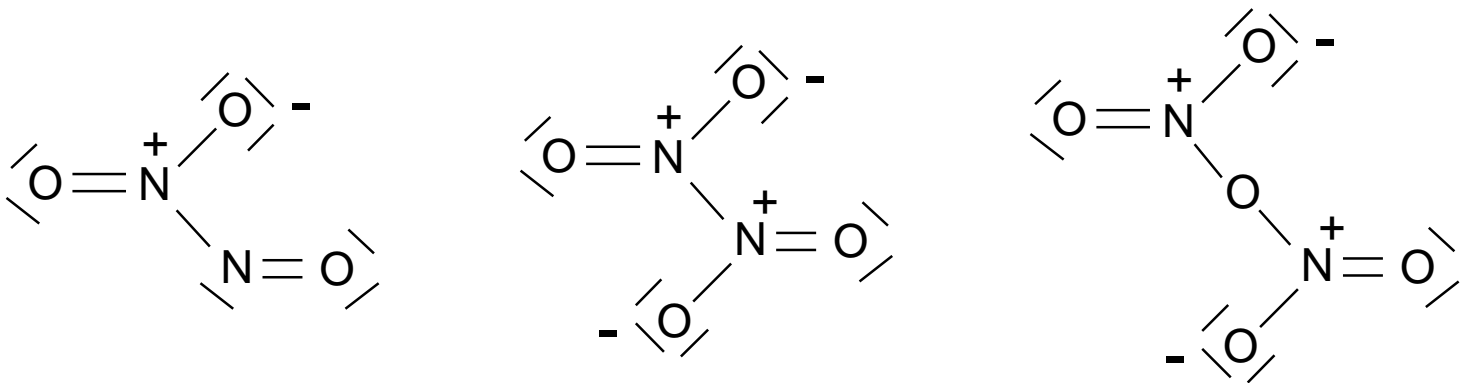
Säurechlorid der Salpetersäure, liefert Nitryl-Kation NO_2^+ (OC: "Nitroniumion" z. Nitrierung von Aromaten).



7.2.3 Stickstoffoxide

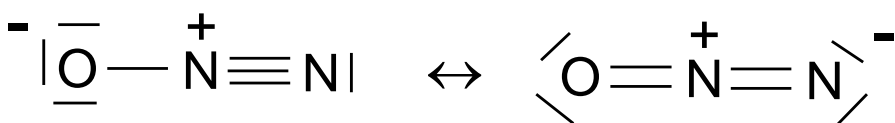


alle endotherm und metastabil



7.4.1 N₂O Distickstoffmonoxid

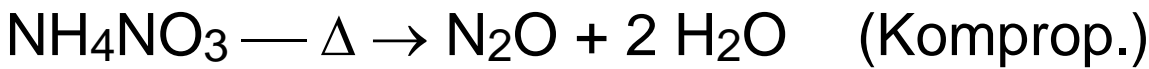
auch "Lachgas", $\Delta H_f^\circ = +82 \text{ kJ/mol}$



N_2O isoelektr.. zu CO_2 , NO_2^+ , OCN^- N_3^- etc.

Darstellung und Verwendung von N₂O:

Thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat (Sicherheitssprengstoff, Dünger):



N₂O besitzt 300-faches Treibhauspotential zu CO₂

N₂O unterhält die Verbrennung, Edukt für NaN₃

Synthese, N₂O mit O₂ gemischt: Narkosemittel.

7.4.2 NO Stickstoffmonoxid

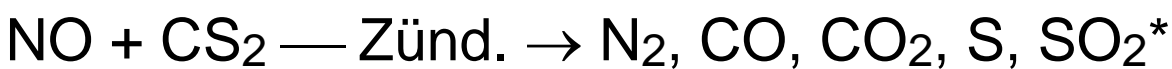
farblos, Radikal (11 VE), wegen ähnlicher EN von O bzw. N gilt das MO-Schema von O₂ bzw. N₂.



NO ist Reduktionsmittel: NO - Oxidation mit NO₂ oder Chlor zum Nitrosyl-Kation NO⁺ (isoel. zu CO, N₂).



NO ist Oxidationsmittel **EXP**



Darstellung von NO:

Luftverbrennung (Nebenreakt. in Verbrennungsmotoren und Turbinen von Düsenflugzeugen):



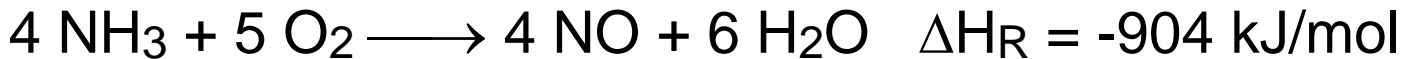
3000°C: 5.3 % NO, Lichtbogen \longrightarrow abschrecken.

Katalytische Ammoniak-Verbrennung (Ostwald-Verf.):

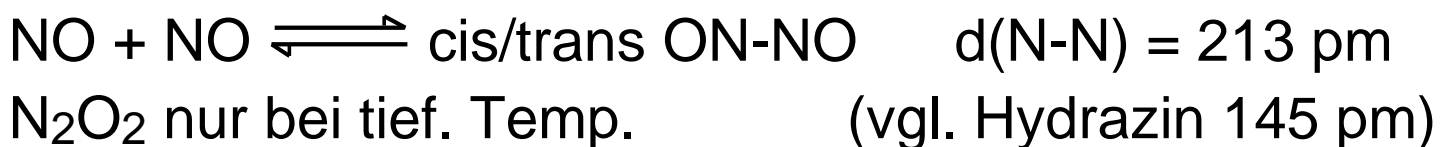
ohne Katalysator:



katalysiert am Pt-Kontakt (600-700°C):



Reaktionen:

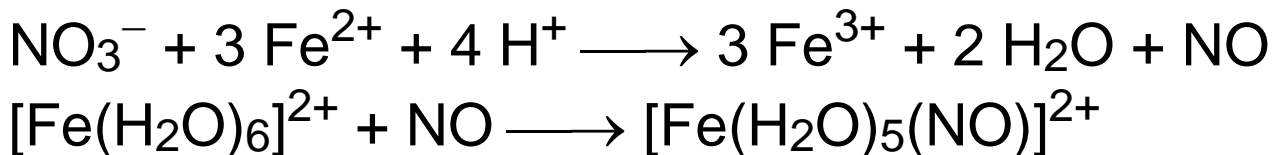


NO als Komplexligand:

$\text{Cr}(\text{NO})_4$ isoelektronisch zu $\text{Ni}(\text{CO})_4$

NO^+ isoelektronisch zu CO

vgl. auch Ringprobe (Nachweis)

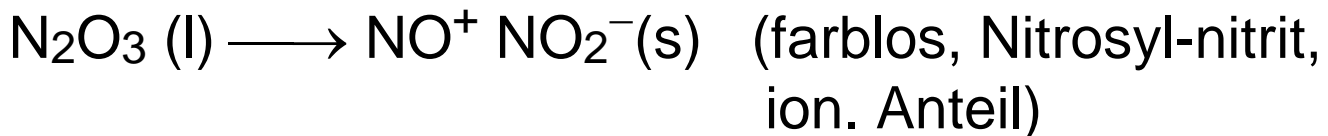
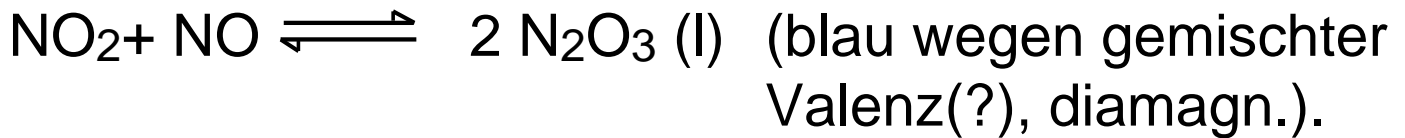
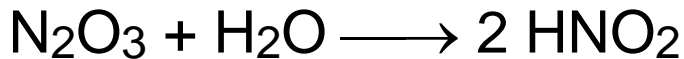


NO als Botenstoff in Nervenzellen (Neurotransmitter)
NO als Gefäßmuskelrelaxans (Blutgefäß-Erweiterung durch Nitroglycerin-Gabe bei Herzinfarkt).

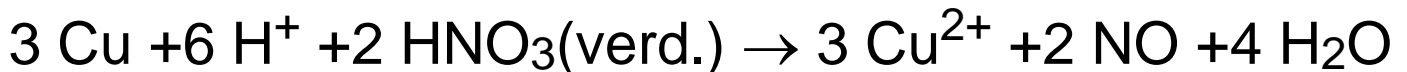
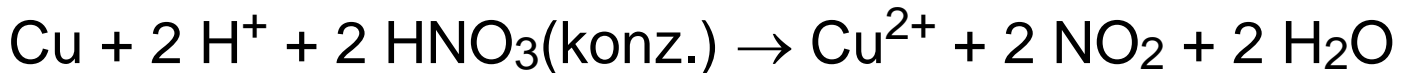
Dosis sola facit venenum, *Latein*: Allein die Dosis macht das Gift!gilt für nahezu **alle Wirkstoffe der Chemie!**

7.4.3 N₂O₃ Distickstofftrioxid

Anhydrid der Salpetrigen Säure:



NO und NO₂ durch Reduktion von Nitrat mit Kupfer:



7.4.4 NO₂ Stickstoffdioxid

Radikal, braunes Gas / farblose, diamag. Flüssigkeit



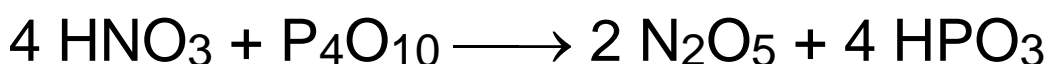
Zers. von Schwermetallnitrat

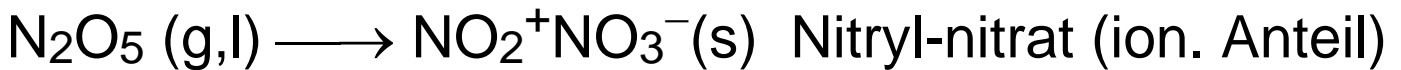
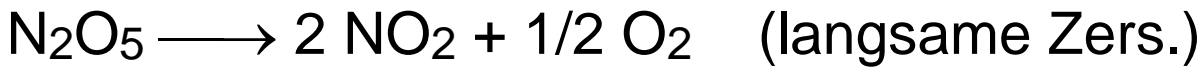


gemischtes Anhydrid disprop. zu Nitrit und Nitrat im Basischen.

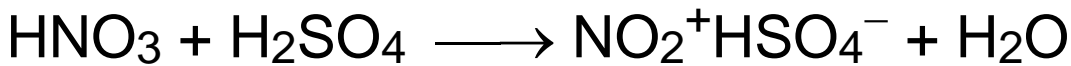
7.4.5 N₂O₅ Distickstoffpentoxid

Anhydrid der Salpetersäure



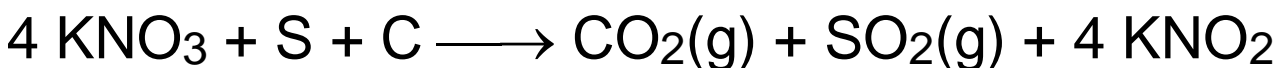


"Nitriersäure" in der Aromatenchemie:

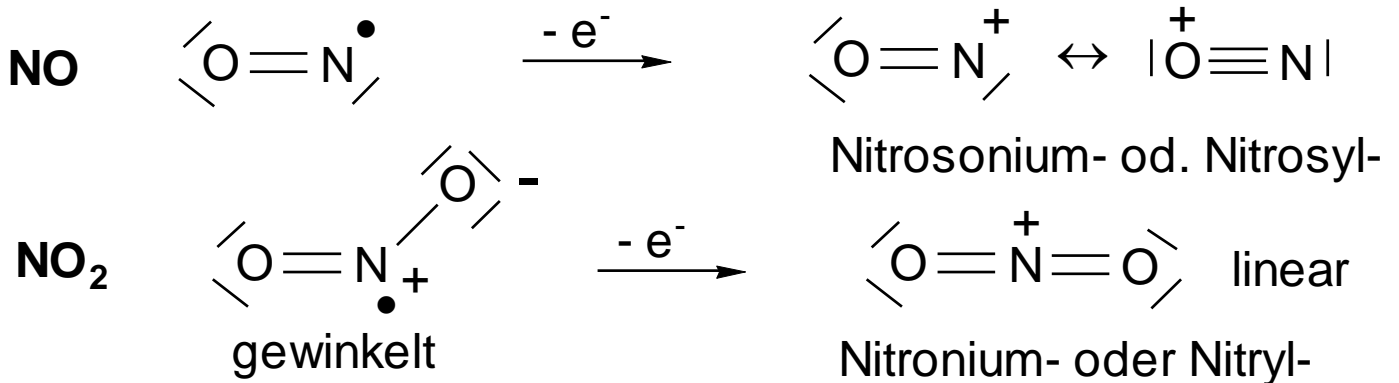


EXP: Nitrate ("Salpeter" 75% KNO_3 + 15% C + 10% S als festes Oxidationsmittel in

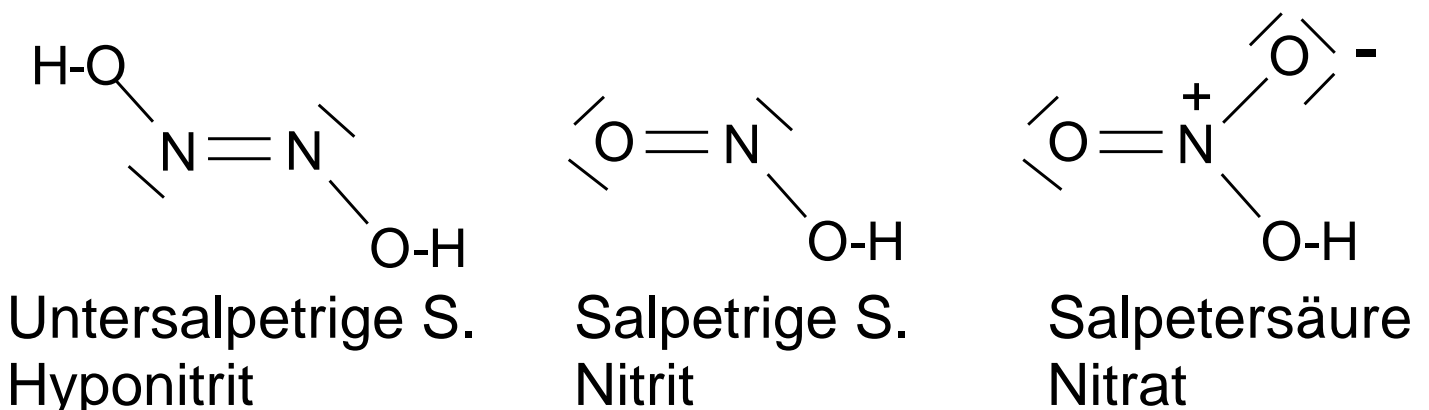
Schwarzpulver: Entdeckung ca. 1000 n. Ch. in China, über Mongolen → Araber → Europa (hier ab 1350)!



Kationen durch Oxidation der Radikale NO, NO_2

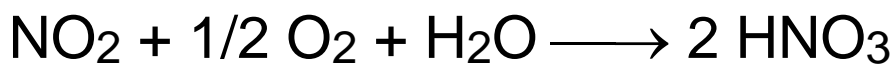
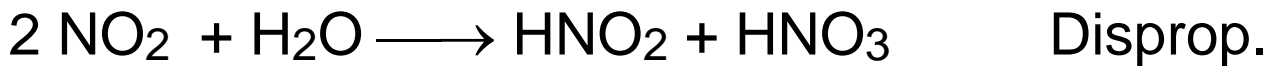


7.2.4 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs



7.5.1 HNO₃ Salpetersäure:

Technische Gewinnung 30 Mio jato
über NH₃ (Haber-Bosch) → NO (Ostwald)



Destillation: **Azeotrop 69% HNO₃ (Kp. 122°C).**

Weitere Konzentration nur durch chem. Reaktion:

KNO₃ + H₂SO₄ → HNO₃ (100%) braune Flasche, da



Redoxpotential (wie bei allen Oxosäuren) stark pH-abhängig:



Al, Cr, Fe lösen sich in verd. HNO₃ unter

Wasserstoffentwicklung, in konz. HNO₃ dagegen nicht wegen Passivierung (vgl. aber edles Metall Cu!).

7.5.2 HNO₂ Salpetrige Säure

Nitrit durch Reduktion von Nitrat mit Fe²⁺/ H⁺ (s.o.)
oder Zn / H⁺.

NO_3^- (Nitrat-Dünger Gülle, Nitrat-belastetes Grundwasser) + $2 \text{H}^+ + 2\text{e}^- \longrightarrow$ mikrobielle Reduktion zu Nitrit (NO^+ Quelle) od. Pökelsalz NaNO_2 :
 $\text{O}=\text{N}-\text{OH} + \text{H}-\text{NR}_2 \longrightarrow \text{O}=\text{N}-\text{NR}_2 + \text{H}_2\text{O}$
 sek. Amin Nitrosamin (carcinogen)

Nitrit durch Zersetzung von Alkalinitrat:



HNO_2 instabil in wässriger Lösung:

$3 \text{HNO}_2 (\text{aq.}) \longrightarrow \text{HNO}_3 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ (Disprop.)
 braune Dämpfe beim Ansäuern von Nitrit erst durch nachgeschaltete Reaktion von NO mit O_2 !

HNO_2 instabil in Gasphase:



Bindungsisomerie des Nitrit-Komplexliganden:

Nitrit kann über O- oder über N- lone pair am Metall koordinieren \rightarrow O-Nitrito- vs. N-Nitrito-Komplexe.

7.5.3 $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ Hyposalpetrige Säure



bei RT fest, labil



7.3 Phosphor

Vorkommen nicht elementar, aber Phosphate:

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ Apatit (auch **Biomineral Zahnschmelz**)

$\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F})$ Fluorapatit (schwerer löslich, → Fluorid
in Zahncreme)

$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ Phosphorit, **Phosphat-Nierensteine**

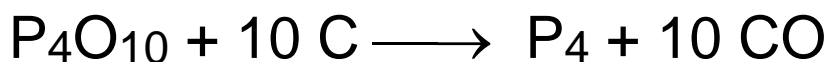
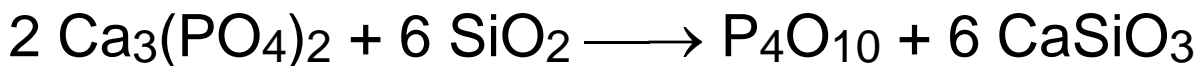
Lebenswichtig: Phosphat in Knochen, Zähnen,
Nucleinsäuren (DNA, RNA), physio-
log. Energieträger (ATP, ADP).

Verwendung v. Phosphaten: Düngemittel,
Wasserenthärtung.

Darstellung von Phosphor

Elektr. Ofen 1300 - 1450°C:

Schwerer flüchtige Säure (bzw. Anhydrid) verdrängt
leichter flüchtige Säure (bzw. Anhydrid) aus Salz:



P_4 destilliert ab und wird unter Wasser gesammelt.

4 Modifikationen:

Thermodynam. Stabilität:

weiß < rot < violett < schwarz

Reaktivität:

weiß > rot > violett > schwarz

Weißer Phosphor:

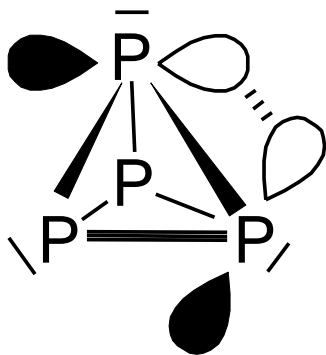
Nichtmetall, Molekülstruktur P₄ Tetraeder,

Fp. 44°C, Kp. 280°C, löslich in CS₂.

P₄ sehr reaktiv:

P₄ selbstentzündlich an Luft (**EXP**)

P₄ brennt unter Wasser in Gegenwart von O₂ (**EXP**)



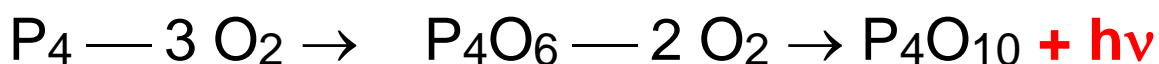
60° Bindungswinkel spiegelt nicht die 90° p-Orbital-Orientierung wider → gebogene Bindungen, wenig Überlappungsintegral, Käfigspannung, → leichter P-P Bindungsbruch → polymere Modifikationen

P₄ sehr giftig: 0.1 g oral tödlich

Gegengift: CuSO₄ → Cu₃P (stab. Phosphid).

Forensischer Nachweis von P₄ im Mageninhalt durch

Mitcherlich-Pobe (EXP):



Nachweis der **Phosphoreszens** (= Spezialfall der **Chemoluminiszenz**, ein Teil der Reaktionsenergie wird in Form von Lichtenergie frei).

Roter Phosphor:

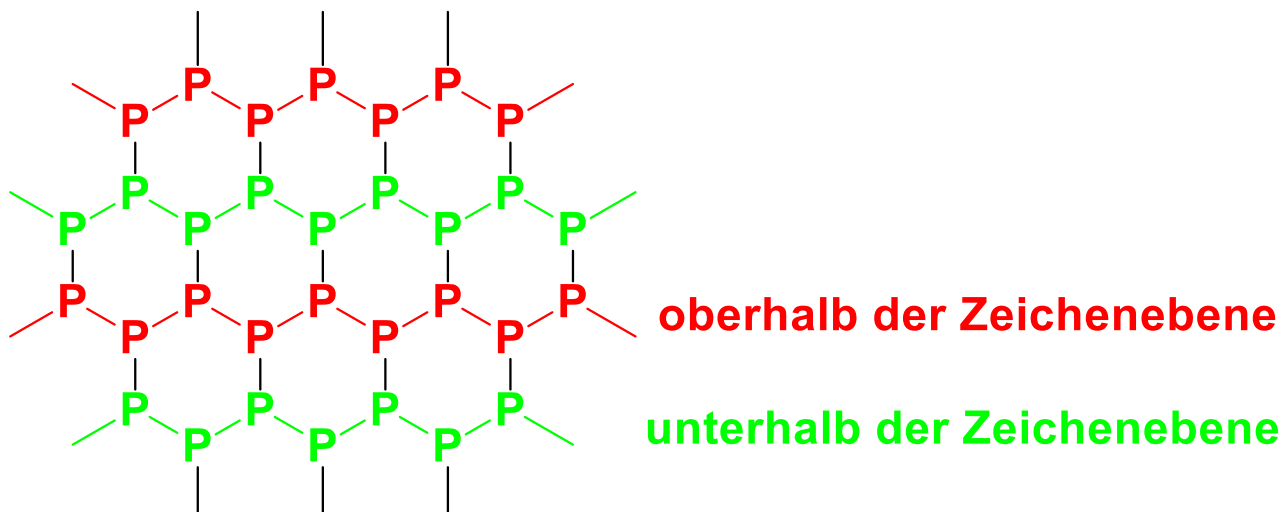
ungiftig, viel weniger reaktiv, amorph, beim Erhitzen von P_4 auf 200-400°C.

Violetter (Hittorf'scher) Phosphor:

beim Erhitzen von rotem Phosphor auf 550°C, Röhrenschichten

Schwarzer Phosphor:

2D-Halbleiternmaterial, schwarz schuppig, thermodyn. stabilste und dichtest gepackte Modifikation, doch nur langsame Umwandlung von P_4 oder rotem Phosphor bei 200°C / 12 kbar.

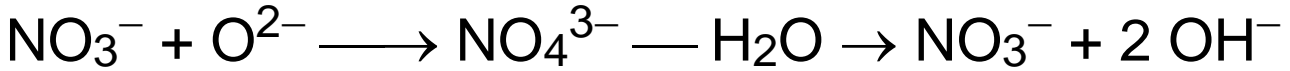


Dramatische Unterschiede zu Stickstoff:

Dobi-Regel: $N \equiv N$ versus P_4 , P_∞ (stabilere P-P Bdg., Trend zur Catenation)

Polyphosphate (keine Polynitrate)

ortho-Nitrat NO_4^{3-} (4 N-O Einfachbdg., nur im Festkörper stabil:

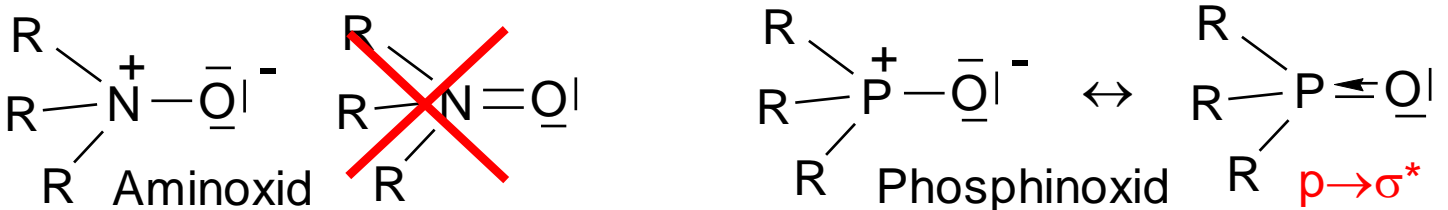


Hypervalente Verbindungen von P, As, Sb, Bi:
> 8 VE, KZ > 4.

Bindungsverhältnisse hypervalenter Verbindungen:

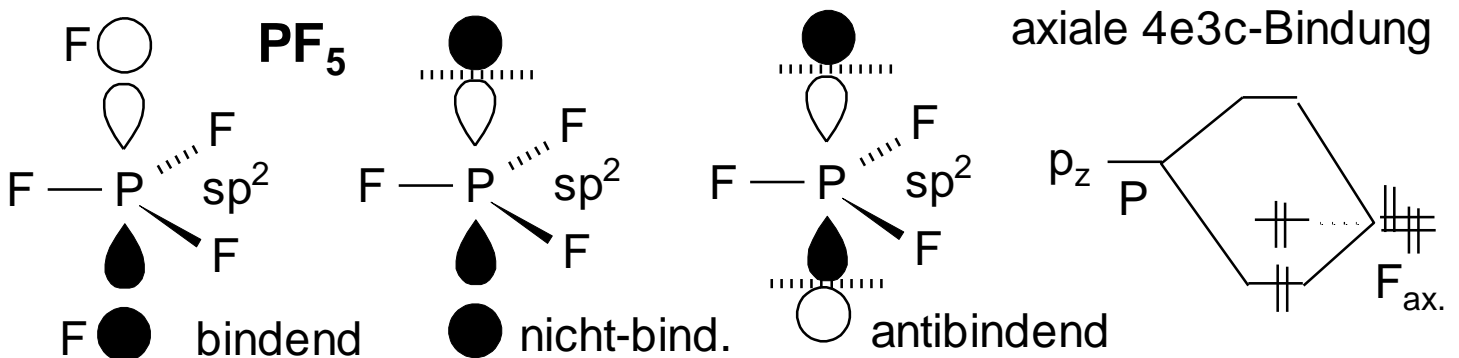
a) evtl. **d-Orb.-Beteiligung** (dsp^3 -, d^2sp^3 -Hybridisierung)

b) **negat. Hyperkonjugation** anstelle $\text{p}\pi\text{-p}\pi$ -Dobi.



c) PF_5 ohne d-Orbitalbeteiligung:

4e3c-Bindung F-P-F (axial) schwächer als 2 x 2c2e



7.3.1 Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen

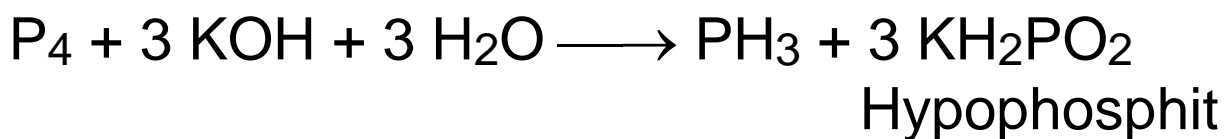
Phosphin PH_3 (sehr giftig, knoblauchart. Geruch)

Diphosphin P_2H_4 (selbstentzündlich an Luft)

Polyphosphine $(\text{PH})_n$ (Ketten, Ringe)

Darstellung und Reaktionen:

Disprop. von P_4 :

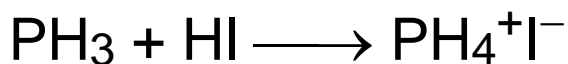
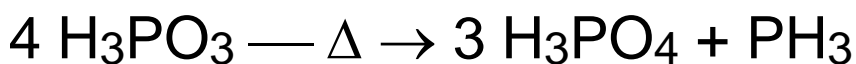
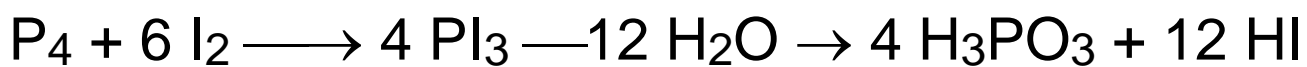


Weitere Disprop. von Hypophosphit zu Phosphit und schließlich Phosphat und PH_3 .

Synthese und **Hydrolyse von Calciumphosphid**:



Phosphoniumiodid über Disprop. v. Phosphoriger Sre.

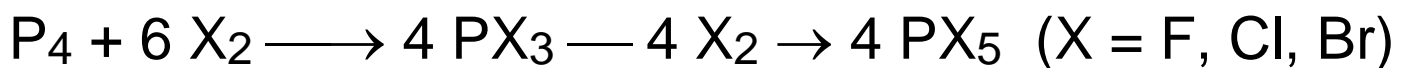


Trends bei EH_3 (E = N, P, As, Sb, Bi)

- Homolytische Stabilität E-H nimmt ab \longrightarrow
- Basizität nimmt ab \longrightarrow NH_3 basischer als PH_3
- Acidität E-H nimmt zu \longrightarrow PH_4^+ saurer als NH_4^+

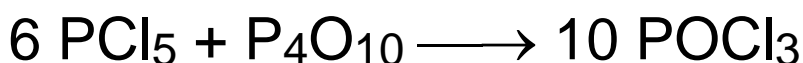
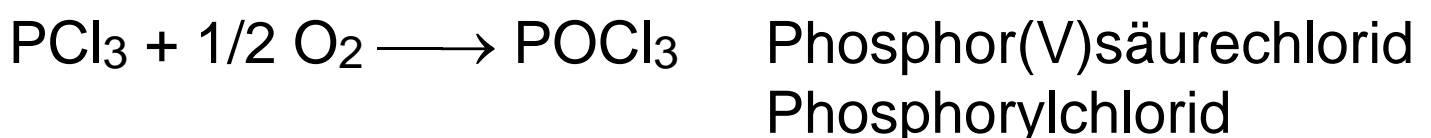
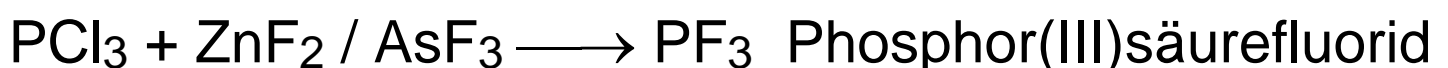
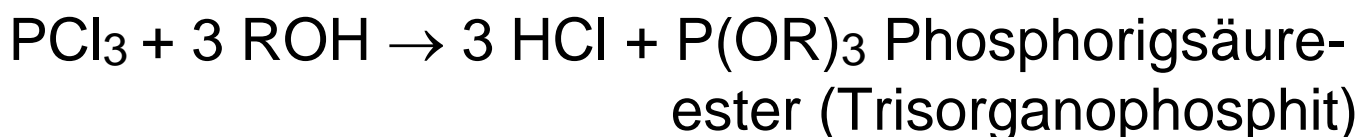
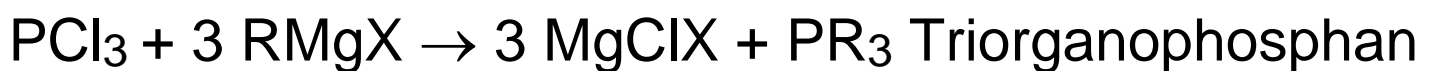
- Reduzierende Wirkung nimmt zu $\text{NH}_3 \rightarrow \text{PH}_3$
- Energetische s-p-Separierung nimmt zu \longrightarrow
d.h. Hybridisierung unter s-Beteiligung zunehmend ungünstiger \longrightarrow inertes s-Elektronenpaar
- Abnahme der Hybridisierungstendenz \longrightarrow bewirkt Annäherung des H-E-H Winkels an 90° (p-Orbitale)
 NH_3 : H-N-H 107° ; PH_3 : H-P-H 94°
- Inversionsbarriere PH_3 hoch (vgl. NH_3 gering).
Organophosphane PR_3 als Komplexliganden.

7.3.2 Phosphor-Halogen-Verbindungen



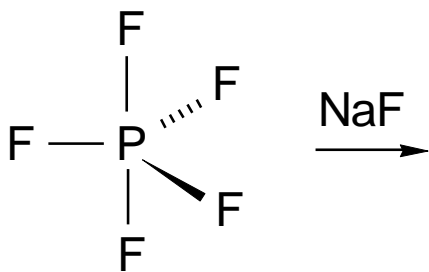
Reaktionen von PCl_3 Phosphor(III)säurechlorid (Phosphorigsäurechlorid):

Kovalente Flüssigkeit, protolysierbar, oxidierbar

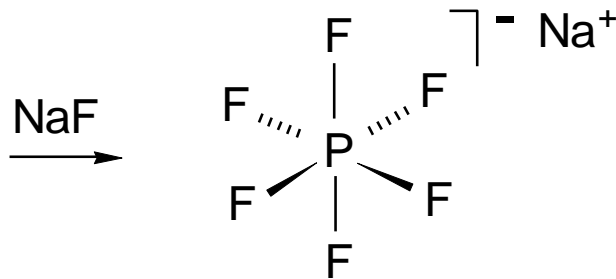


PF_3 , P(OR)_3 und PR_3 sind hervorragende Komplexliganden (Elektronenpaardonatoren).

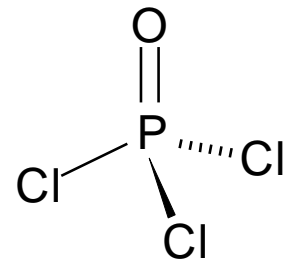
Strukturen:



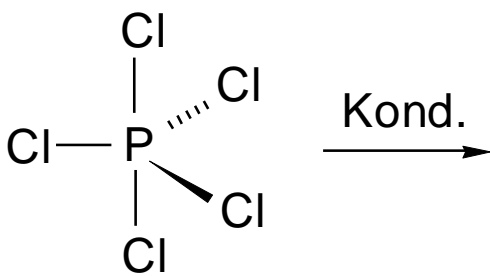
Pentafluorophosphoran
Gas, Lewis-Sre.



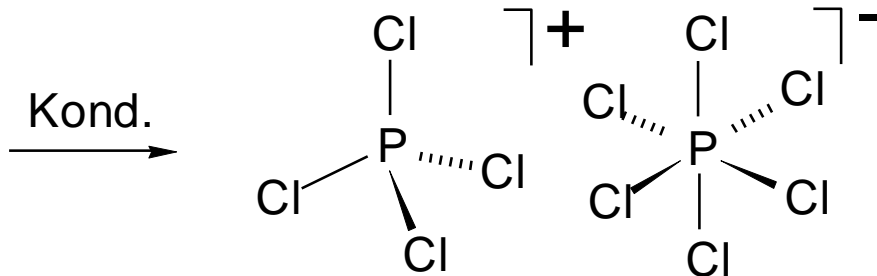
Hexafluorophosphat
isoel. zu Hexafluorosilikat



isoel. zu PO_4^{3-}



Gasphase PCl_5



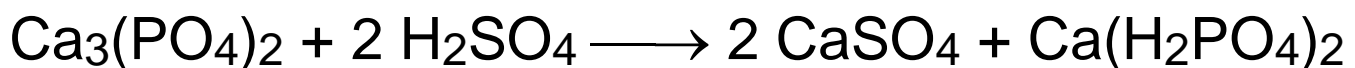
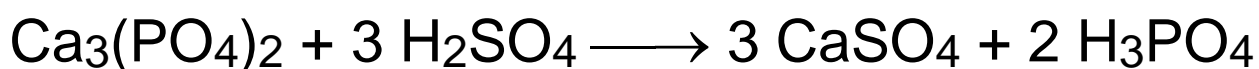
Festkörper (ion. Anteile $\text{PCl}_4^+\text{PCl}_6^-$)



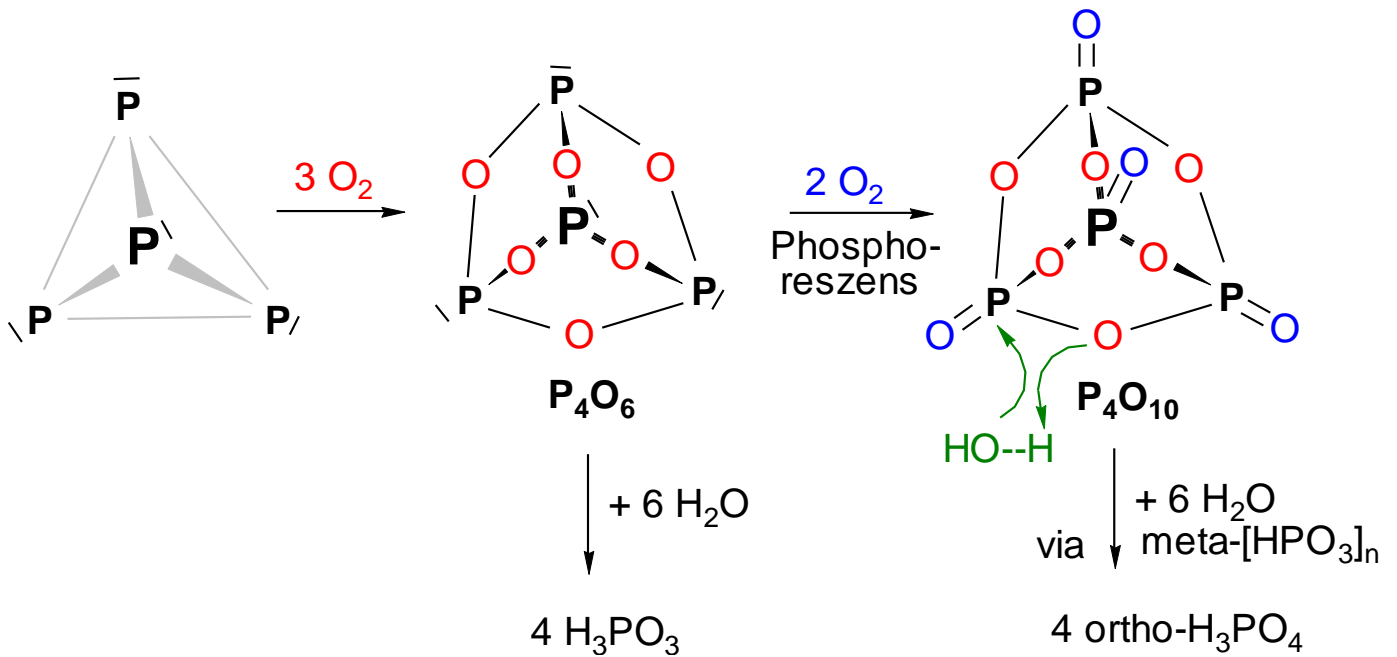
7.3.3 Phosphoroxide und Phosphorsäuren

ortho-Phosphorsäure H_3PO_4

a) nasser Aufschluss (Düngemittel "Superphosphat"):



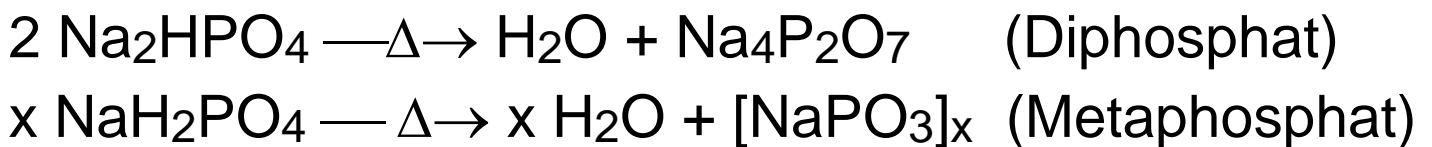
b) Trockener Aufschluss über P_4 (s.o.) liefert hochreine Phosphorsäure (Lebensmittelindustrie, Cola etc.)



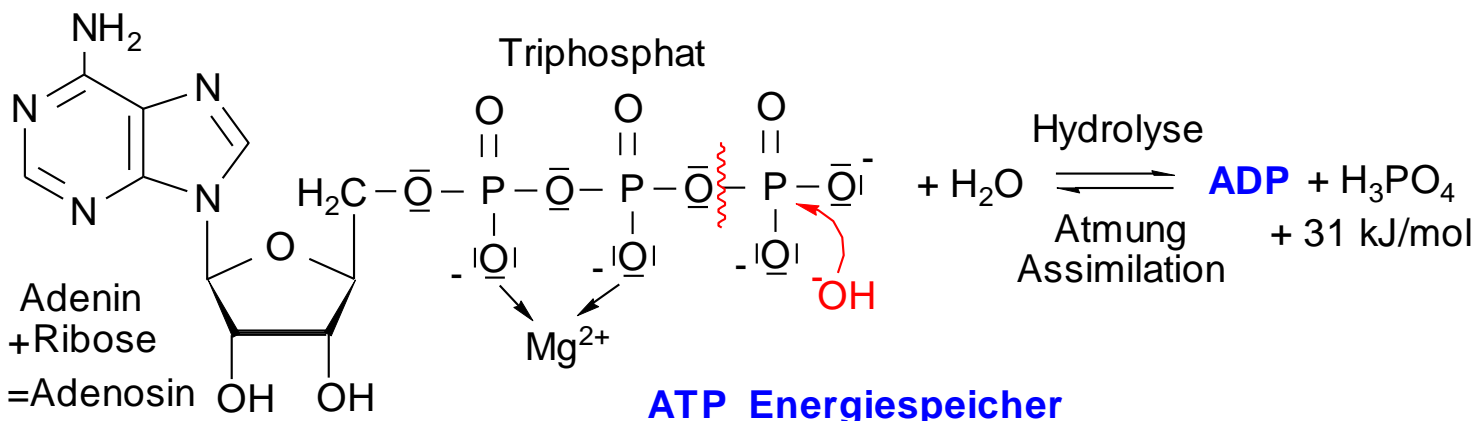
- tertiäre Phosphate: PO_4^{3-} (basisch, Mineralien)
- sekundäre Phosphate: HPO_4^{2-} (leicht basisch, lösl.)
- primäre Phosphate: H_2PO_4^- (leicht sauer, löslich)

H_3PO_4 : $\text{pK}_{\text{S}1} = 2.2$, $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.2$, $\text{pK}_{\text{S}3} = 12.3$,

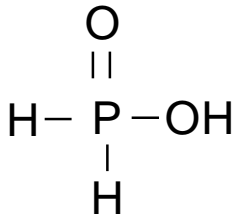
Erhitzen der Hydrogenphosphate führt zur **Kondensation zu Polyphosphaten:**



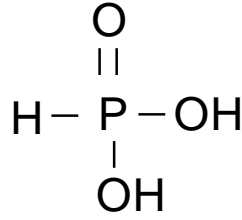
ATP: Adenosin triphosphat Energiespeichermolekül



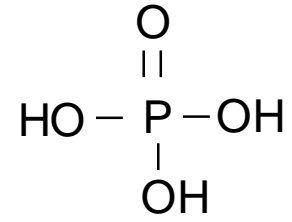
Nomenklatur:



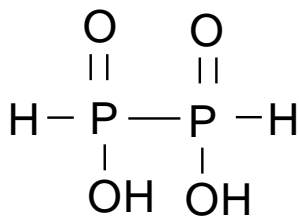
Phosphinsäure
Phosphor(I)säure
einprotonig



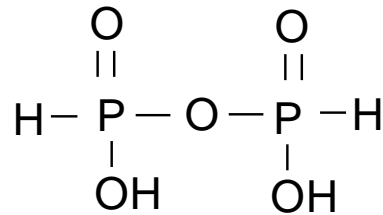
Phosphonsäure
Phosphor(III)säure
zweiprotonig



Phosphorsäure
Phosphor(V)säure
dreiprotonig



Hypodiphosphonsäure
Diphosphor(II)säure
zweiprotonig

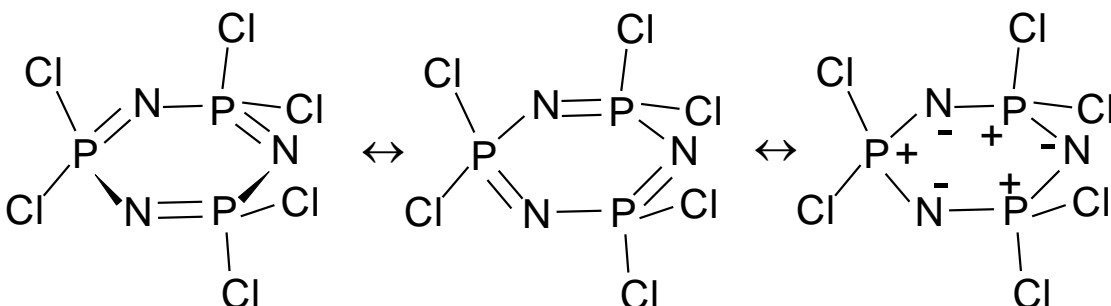
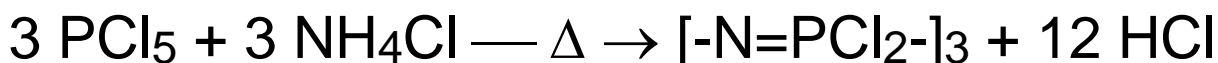


Diphosphonsäure
Diphosphor(III)säure
zweiprotonig

7.3.4 Phosphor-Stickstoff Verbindungen mit $\text{N}=\text{P}^{\text{V}}$ / Phosphazene

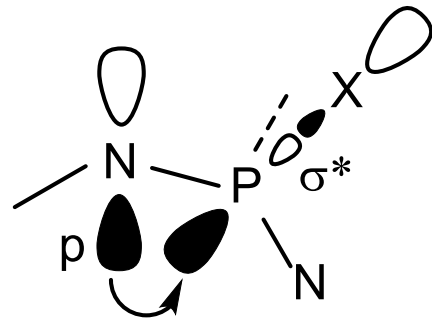
Ammonolyse von PCl_5

liefert **Phosphornitridchloride** $[\text{NPCl}_2]_n$:



N-P Abst. äquiv.
nicht planar
nicht aromatisch
statt $p_{\pi}-d_{\pi}$ Bdg.
 $\text{N}(p) \rightarrow \text{P}(\sigma^*)$

$p \rightarrow \sigma^*$ negative Hyperkonjugation
anstelle $p_\pi-p_\pi$ -Konjugation

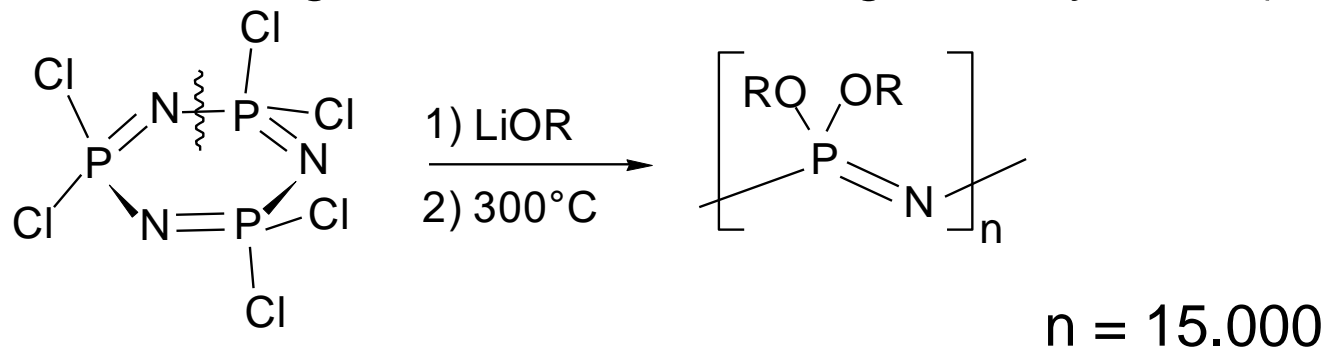


Substitution von Cl durch OR

→ Ringöffnungspolymerisation

→ hydrolysebeständiges **Polyphosphazen (anorganischer Kautschuk)**, Reifen v. Mondauto, Medizin: Organersatzteile),

-P-N- isoelektron. zu -Si-O- (vgl. Silikone = andere, noch wichtigere Klasse von anorgan. Polymeren).



7.4 Arsen, Antimon, Bismut

Vorkommen: hauptsächlich sulfidisch:

Arsenkies FeAsS

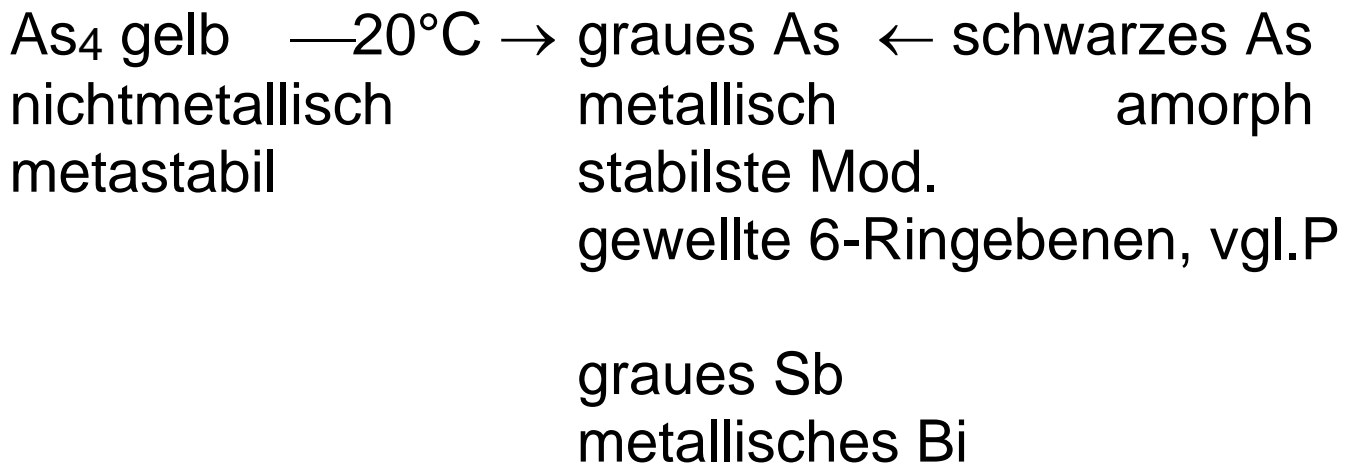
Auripigment As_2S_3 (orange)

Realgar As_4S_4

Antimonit (Grauspießglanz) Sb_2S_3

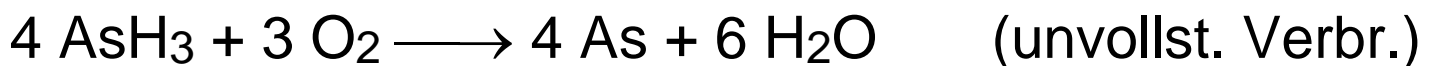
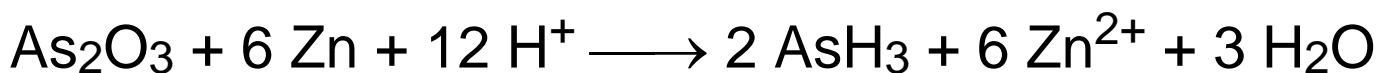
Bismutglanz Bi_2S_3

Modifikationen:



Wasserstoff-Verbindungen:

Marsh'sche Probe auf As, Sb



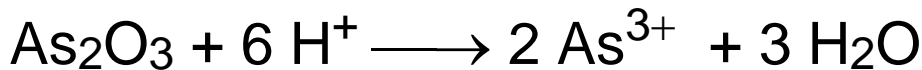
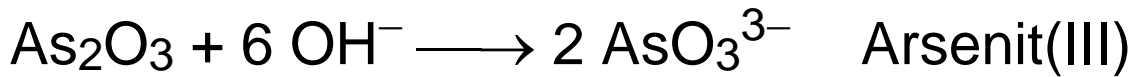
SbH₃ instabiler als AsH₃, BiH₃ extrem instabil.

Sauerstoff-Verbindungen:

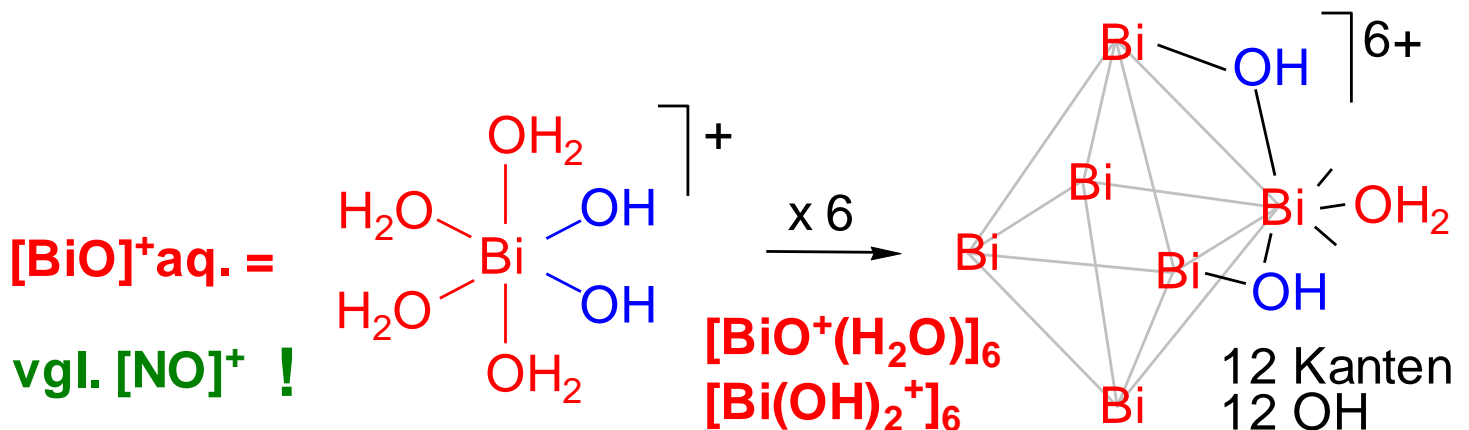
Verbrennung der Elemente liefert vornehmlich die dreiwertigen Oxide: As₂O₃ = "Arsenik" gewellte Schichten



As₂O₃ und Sb₂O₃ **amphoter** (Bi₂O₃ nur basisch):



In wässriger Lösung bildet Bi³⁺
basische Salze, z.B. Oxychlorid "BiOCl" aq.



E₄O₁₀ (bzw. E₂O₅)

As₂O₅ recht starkes **Oxidationsmittel**



Sb₂O₅ und Bi₂O₅ extrem starke Ox.mittel, Zerfall.

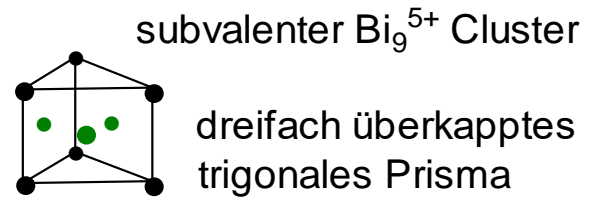
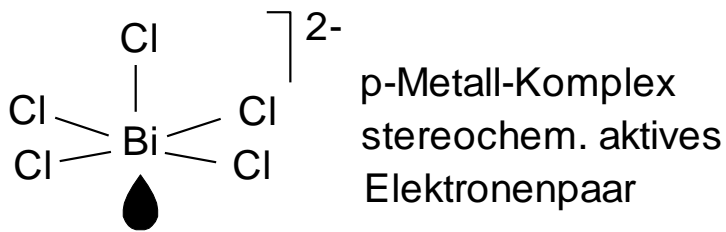


Sb₂O₄ gemischtvalente Verbindung **Sb^{III}[Sb^VO₄]**

Halogenide:

AsX₃ und SbX₃ molekular, flüchtig

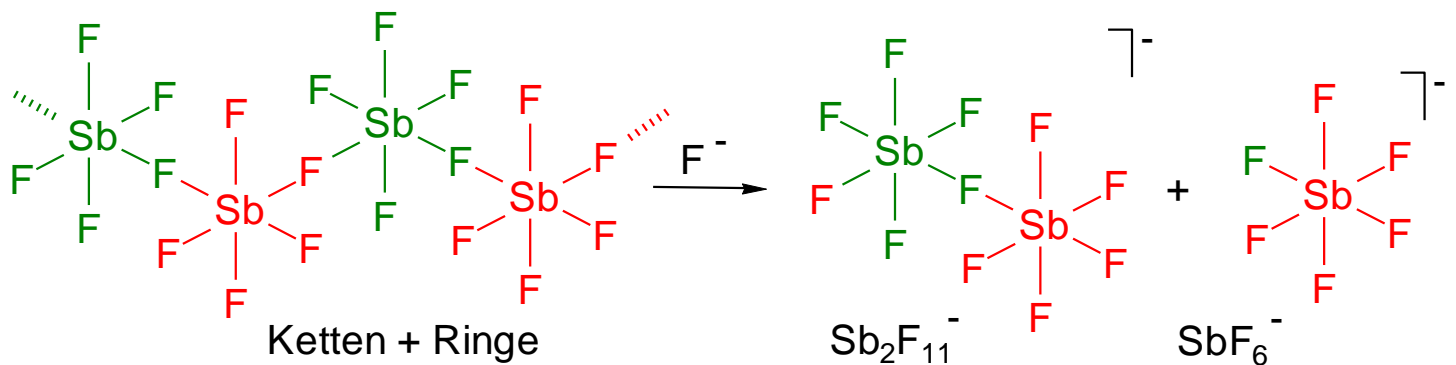
BiX₃ ionisch



AsF_5 Gas, trigonal-bipyramidal, Lewis-Säure

SbF_5 viskose Flüssigkeit $[\text{SbF}_5]_n$, Lewis-Säure

Koordinationsaufweitung KZ 5 \rightarrow KZ 6 durch lineare
Fluoridbrücken:



Supersäuren: Def.: stärker acide als 100% H_2SO_4

Mischungen von SbF_5 und HF bzw. $\text{F-SO}_3\text{H}$:

enthalten protonierte Säuren HF bzw. Fluorsulfonsäure

$2 \text{HF} + 2 \text{SbF}_5 \longrightarrow [\text{H-F-H}]^+ [\text{Sb}_2\text{F}_{11}]^-$ bzw. $\text{H}_2\text{SO}_3\text{F}^+$

Als Lösungsmittel dient flüssiges SO_2 wegen

nivellierenden Effektes von H_2O !

Supersäuren protonieren bindendes C-H

Elektronenpaar in CH_4 zu **Carboniumionen CH_5^+ (3c2e C-H-H Bindung, Olah, Nobelpreis).**

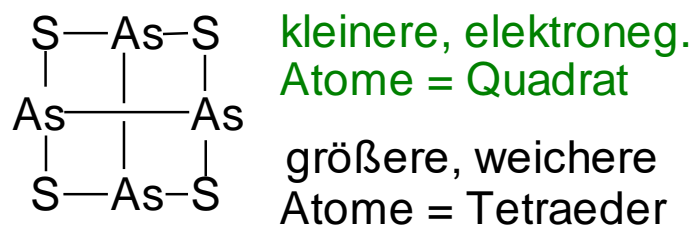
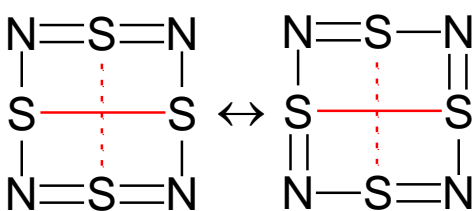
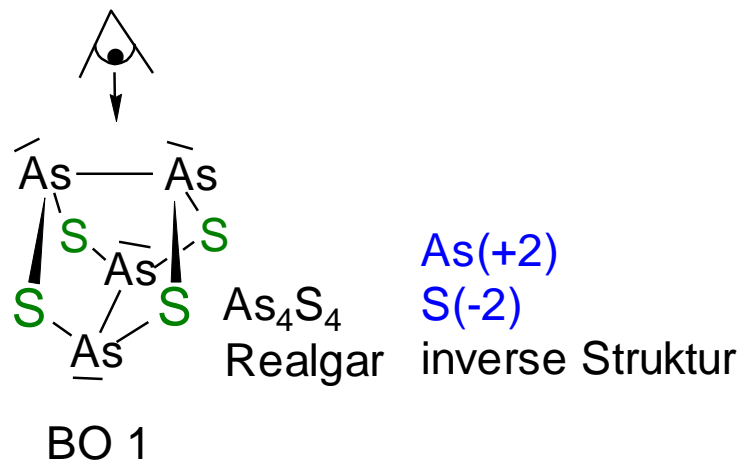
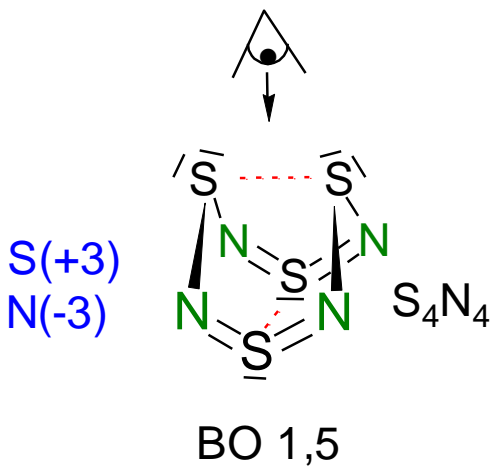
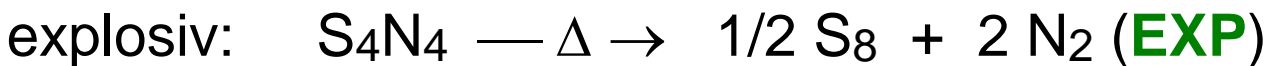
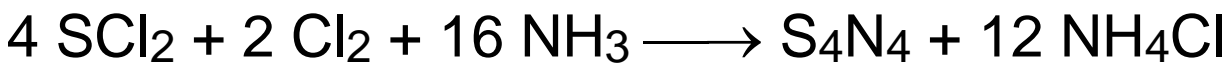
7.5 Schwefel-Käfigverbindungen der Pentele

Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

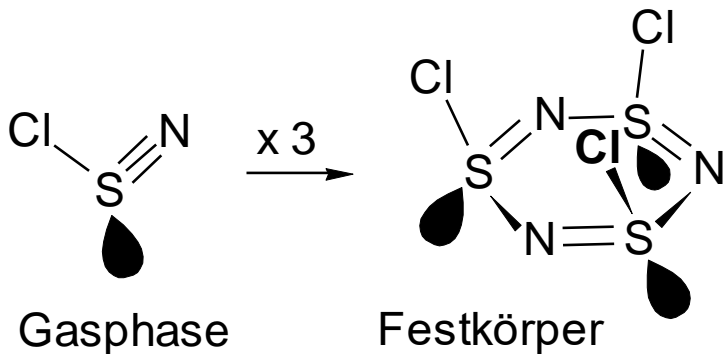
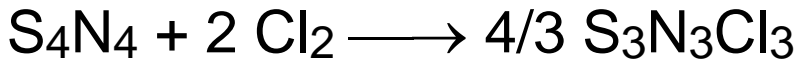
EN: NO Gas N(+2), O(-2) versus
(NS)_x explos. Festkörper N(-3), S(+2,+4)/(+3)

S₄N₄ Tetraschwefeltetranitrid:

gemischtvalentes S^{II} / S^{IV} Nitrid, Käfigmolekül
durch Ammonolyse von SCl₂ / Cl₂:



Chlorierung von S_4N_4 zu **Thiazylchlorid** $[Cl-S\equiv N]_3$



NSCl S(+4), Cl(-1), N(-3) und
 NOCl O(-2), Cl(+1), N(+1) völlig verschieden ! (s.o.)

Schwefel-Phosphor-Verbindungen

P_4S_n ($n = 3, 4, 5, 6, 7, 10$) komplizierter und vielseitiger als Sauerstoff-Phosphor-Käfige, da auch Moleküle mit P-P Bindung existieren:

P_4S_3 3 verbrückende S, 3 intakte P-P Bindungen

P_4S_4 4 verbrückende S, 2 P-P

P_4S_5 4 verbrückende S, 1 terminales S, 2 P-P

P_4S_6 5 verbrückende S, 1 terminales S, **1 P-P**

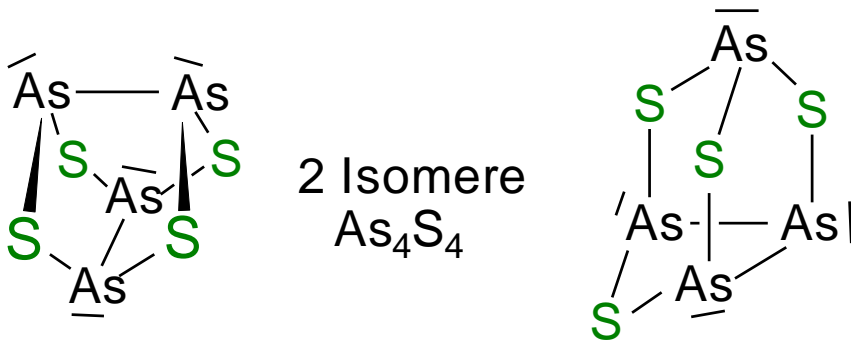
P_4S_7 5 verbrückende S, 2 terminale S, 1 P-P

P_4S_{10} 6 verbrückende S, 4 terminale S analog P_4O_{10} .

$P_4S_3 + KClO_3$: Anwendung in Überallstreichhölzern.

Schwefel-Arsen und -Antimon-Verbindungen

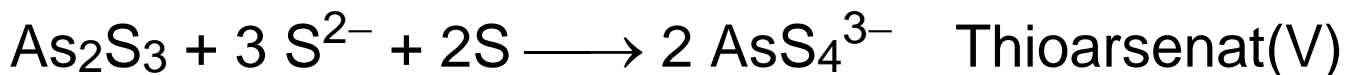
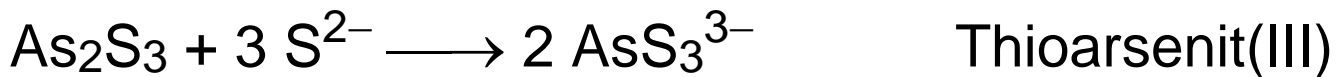
As_4S_n ($n = 3, 4, 5, 6, 10$)



isotyp zu S_4N_4

isotyp zu P_4S_4

As(III)-sulfid (Auripigment) und As(V)-sulfid sowie Sb(III)-sulfid und Sb(V)-sulfid sind **amphoter** (vgl. Sn)



Ausnutzung in der Auftrennung der Fällung der Sulfide in der sauren H_2S Gruppe des Ionen-Trennungsgangs.

8. Chalkogene (Erzbildner): Gruppe 16

O S Se Te (Po)

8.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^4$

viele Ox.stufen, häufigste -2, ab S: +4, +6

Beständigkeit der Oxidationsstufe +6 nimmt ab:

H_2SeO_4 stärkeres Oxidationsmittel als H_2SO_4

SO_2 Reduktionsmittel, SeO_2 eher Oxidationsmittel

$EO_2(OH)_2$ (E = S) $\xrightarrow{+ 2 H_2O}$ $[E(OH)_6]$ (E = Te)

Schwefelsäure KZ4

Tellursäure KZ 6

O und S typische Nichtmetalle

Se und Te Modifikationen mit Nichtmetall- und mit Halbmetall-Eigenschaften (Halbleiter)

Polonium: ^{209}Po radioaktives Metall ($\tau = 105$ a)

Sonderstellung von Sauerstoff:

zweithöchste EN (nach F), deutlich elektronegativer als schwerere Homologe, daher Oxidationszustände auf

-2 (Oxide), -1 (Peroxide H_2O_2), 0 (O_2 , O_3), max. +1/2

(Dioxygenyl O_2^+) beschränkt: $O_2 + PtF_6 \rightarrow O_2^+ [PtF_6]^-$

Abstoßende Wirkung der nicht-bind. El.paare am O

→ instabile O-O Bindungen (vgl. N-N)

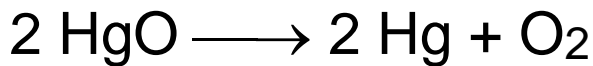
→ keine stabilen Ketten wie bei S-S (vgl. P-P).

8.2 Sauerstoff

Entdeckungsgeschichte:

Leonardo da Vinci (1452-1519): Luft ist kein Element, da bei Verbrennung nicht vollständig verbraucht.

Priestley (1733-1804) und Scheele (1742-1786) beschreiben Gas, das die Verbrennung besser unterhält als Luft:



Vorkommen: mit 48 Gew.% häufigstes Element der Erdkruste, dort als H_2O , in Oxoanionen und Oxiden.

3 Isotope:

$^{16}_8\text{O}$ (99.76%), $^{17}_8\text{O}$ (0.037%, $I = 1/2$), $^{18}_8\text{O}$ (0.2%)

Anreicherung: fraktionierte Dest. von Wasser oder bei Elektrolyse von Wasser

Gewinnung:

Technisch (100 Mio t/a) durch fraktionierte Destillation von flüssiger Luft:

Kp. O_2 : -183°C

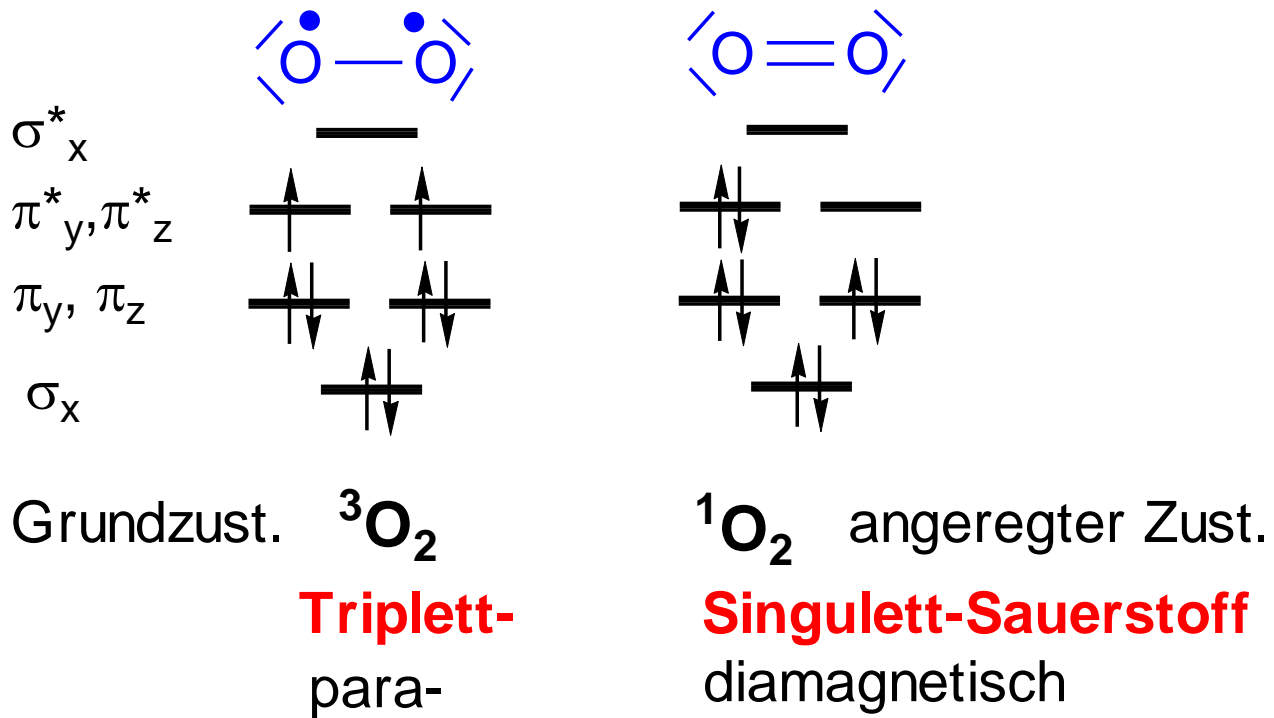
Kp. N_2 : -196°C

Biologisch:



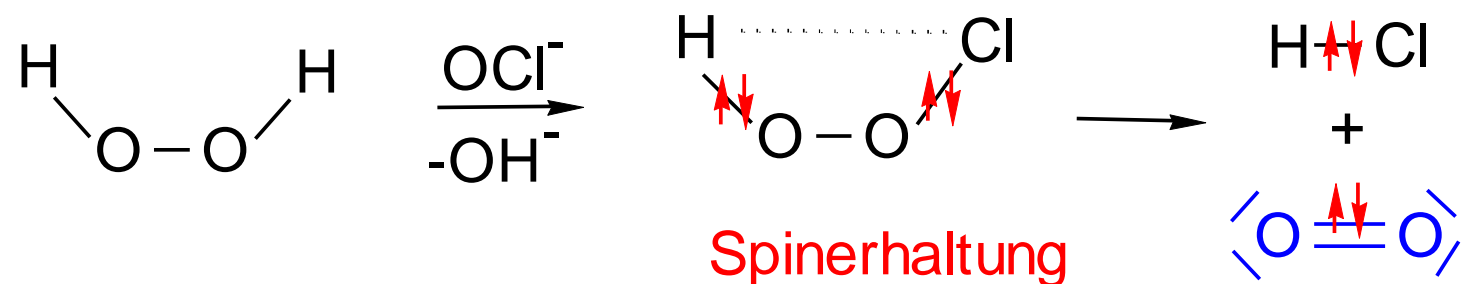
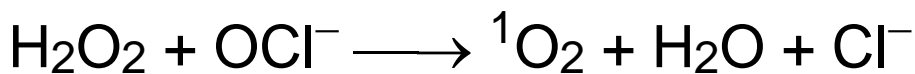
2 Modifikationen: O₂ und O₃(Ozon)

O₂ ist im Grundzustand paramagnetisch (Pauli-Prinzip, Hund-Regel), im angeregten Zustand diamagnetisch:



Bildung von **Singulett-Sauerstoff (EXP)**

bei Zerfall von diamagnetischen Peroxiden:



Spinerhaltung bewahrt diamagnetische organische Materie vor direkter Reaktion mit Triplett-Sauerstoff (Verbrennung nur über radikalische Kettenreaktion).

Ozon:

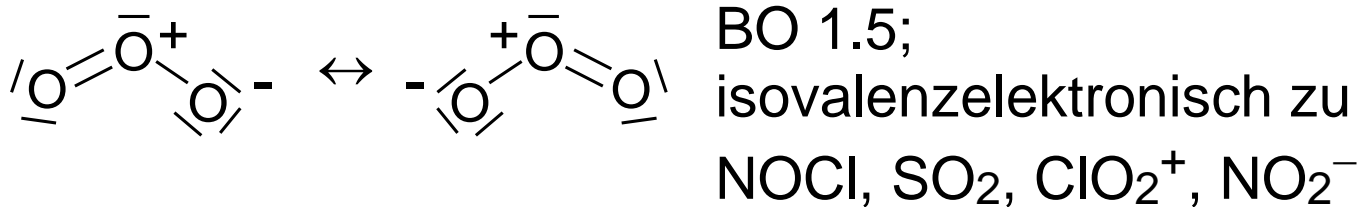
Zellgift, starkes Oxidationsmittel (**EXP**),
 tiefblau (delok. π -System, Chromophor),
 stechender Geruch (vgl. Höhensonne, Kopiergerät).

Anwendung: Trinkwasser-Entkeimung, Oxidation
 organischer Verbindungen / Addition an C=C
 Doppelbindungen (z.B. in Kautschuk, **EXP**)

O₃ Generierung:

O₂ — **stille elektr. Entladung** → 2 O atomar

O₂ + O → O₃ Siemens-Ozonisator, Stratosphäre,
 Anreicherung in O₂ bis zu 10%,
 Adsorption an Kieselgel / tiefe Temp.



Endotherme Verbindung; Zerfall in O und O₂ vorge-
 zeichnet → stärkeres Oxidationsmittel als O₂.

2 KI + O₃ + H₂O → I₂ + 2 KOH + O₂ (**EXP**)

Mn²⁺ + O₃ + H₂O → MnO₂ + O₂ + 2 H⁺

Ozonloch-Problematik:

Ozonschicht-Aufbau in Stratosphäre:

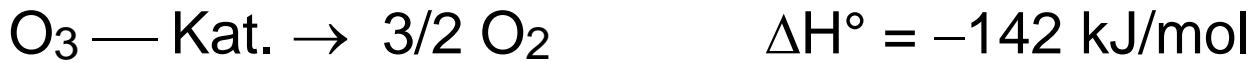
3 O₂ — < 240 nm h ν → 2 O₃

Ozon aber auch lebenswichtiger Absorber von
 mittelharter UV-Strahlung (Hautkrebs) in **Troposphäre:**



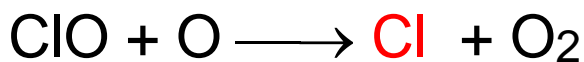
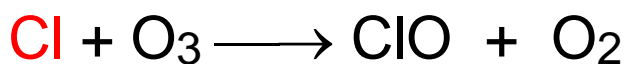
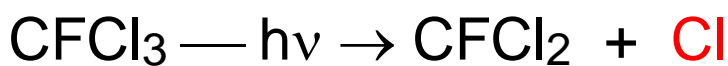
→ Stationäre Konz. von O_3 = Schutzschild in 20 km Höhe empfindlich gestört durch

Katalyse des Ozonzerfalls:

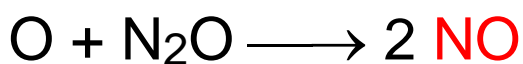
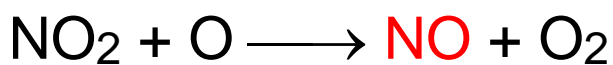
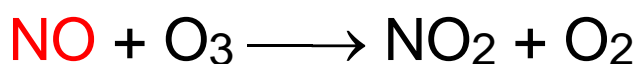


Radikal-Katalysatoren:

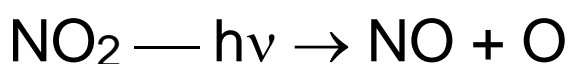
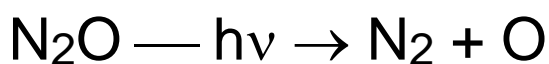
1. **FCKW** (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, früher: Kältemittel, Treibgas in Spraydosen...)



2. **NO** (Flugzeugturbinen), **N_2O** (Mikroorganismen)



O zur Regenerierung der Cl bzw. NO Radikale entstammt aus:



8.3 Wasser und Wasserstoffperoxid

Wasser:

polares, ionisierendes Lösungsmittel

Autoprotolyse $K_W(298K) = [H_3O^+][OH^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/l^2$

Dipolmoment 1.83 Debye, H-O-H 104°

Dielektrizitätskonstante (DK) = 80 (Maß für Schwächung der Ionenanziehung in einem Medium)

Anomalie: hoher Siedepunkt 100°C (H-Brücken)
größte Dichte bei 4°C , geringere Dichte im festen Zustand (Ausdehnung, Sprengkraft)

H-Netzwerk-Struktur von festem Wasser / Eis:

Lockerer hexagon. Wurtzitgitter, O auf Zn- + S-Lagen

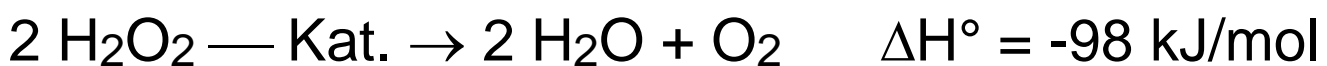
O Atome (KZ 4) auf Si-Lagen des Tridymit (SiO_2).

H Atome (KZ 2) auf O-Lagen des Tridymit (SiO_2).

Wasserstoffperoxid:

Saurer als H_2O , Kp. 152°C

Exotherme Disproportionierung (**EXP**):



Kat: Pt, MnO_2 , OH^- (Glasoberflächen), Katalase (Fe-Enzym in Blut, Häm) zur Entgiftung von Peroxiden.

Verwendung: "Green-Chemistry" Oxidationsmittel, Raketentreibstoff, Desinfektions- und Bleichmittel (Perborat), Entgiftung v. Abwässern (Cyanid, Sulfid, Sulfit).



Bildung von H₂O₂:

1. Partielle Reduktion von O₂ durch "H" (**EXP**)

Knallgasflamme an Eis abschrecken → H₂O₂

Zn / H⁺ (nasc. H) + O₂ → H₂O₂

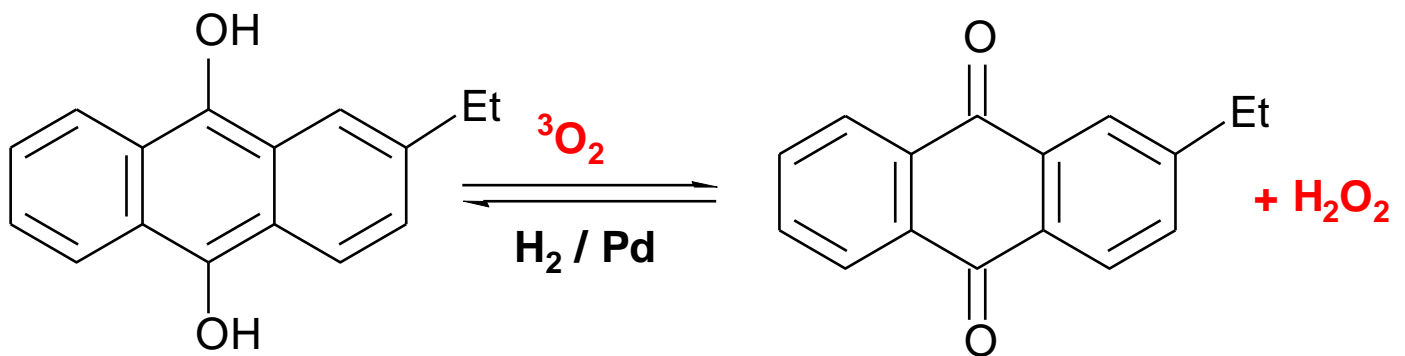
Peroxid-Nachweis über Peroxotitanyl **Ti(O₂)²⁺** (LMCT)

Technisch (>1 Mio jato):

Anthrahydrochinon als Reduktionsmittel (H Spender):

H₂O₂ mit Wasser ausschütteln, Dest. → "Perhydrol"

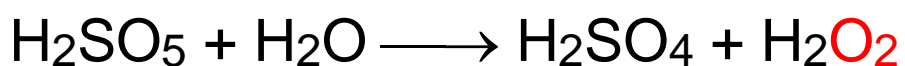
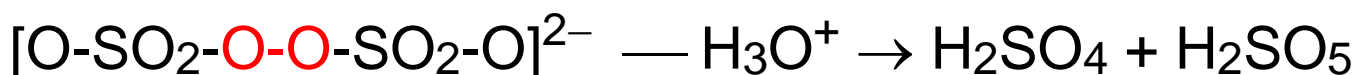
30%, 60% in H₂O.



Ältere Verfahren:

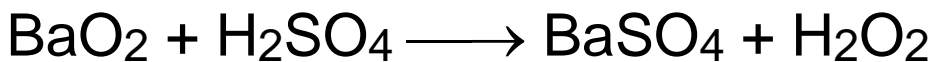
Anod. Oxidation von Sulfat zu Peroxodisulfat und

dessen Hydrolyse zu Schwefelsäure und H₂O₂:



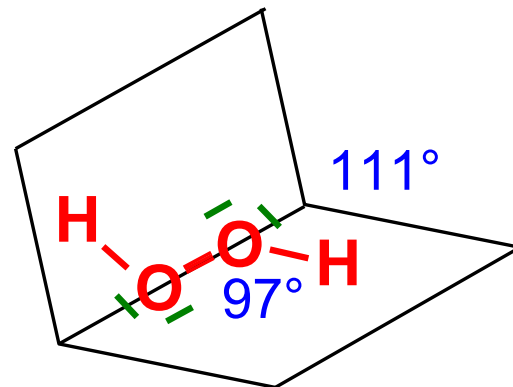
(Peroxoschwefelsäure = Caro'sche Säure, Caroat)

Über Bariumperoxid:



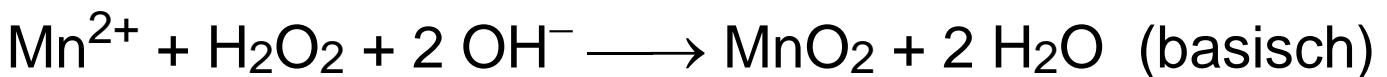
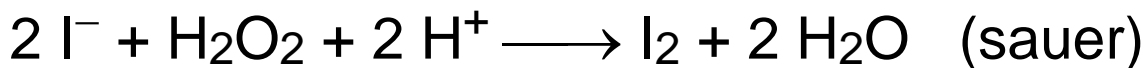
Struktur

geprägt von Abstoßung der EI-paare (gestaffelte Konformation ähnl. N_2H_4):

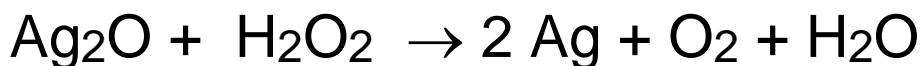
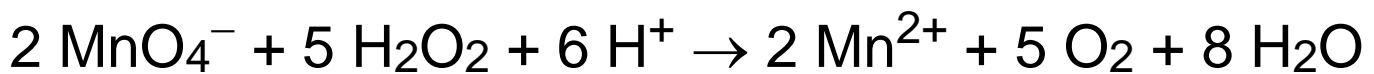


$d(\text{O}-\text{O})$ 149 pm

H_2O_2 als Oxidans, $\text{O}(-1) \longrightarrow \text{O}(-2)$:



H_2O_2 als Reduktans, $\text{O}(-1) \longrightarrow \text{O}(0)$:



8.4 Schwefel, Selen, Tellur

Zustandsformen des Schwefels:

α -S rhomboedrisch, S_8 kristallin

$\uparrow\downarrow 96^\circ\text{C}$

β -S monoklin, S_8 gelbe Nadeln

$\uparrow\downarrow 120^\circ\text{C}$ Schmelzpunkt

λ -S Schmelze, leichtflüssig, S_8

$\uparrow\downarrow$

π -S S_n ($n = 6-12$) Ringe, abschrecken

$\uparrow\downarrow 160^\circ\text{C}$ \rightarrow plastischer S_∞

μ -S zähflüssig, rotbraun, S_n Radikal-Ketten, Catena-S

$\uparrow\downarrow$ Kp. 444°C

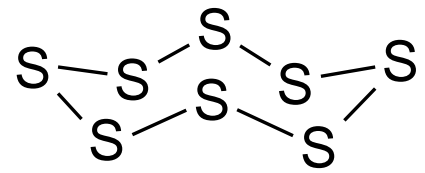
S_8 Dampf

$\uparrow\downarrow$

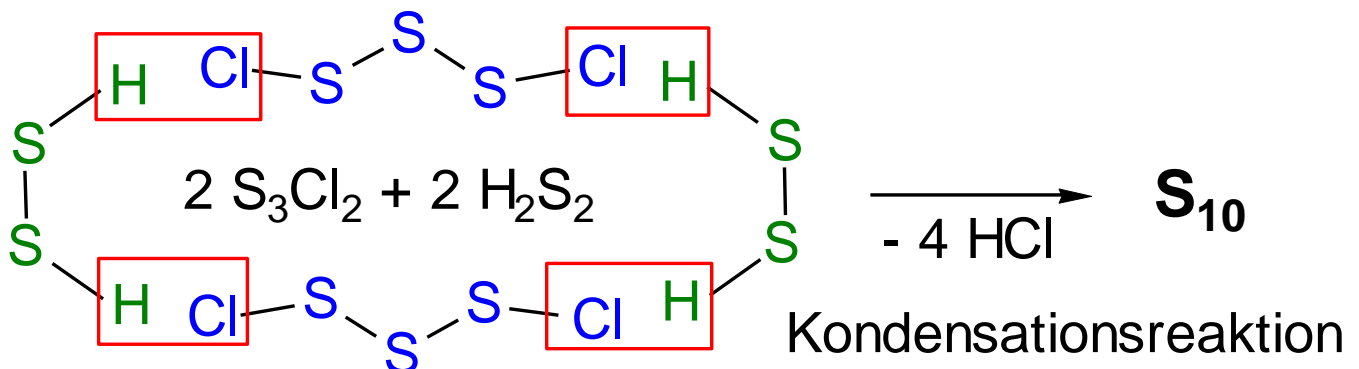
S_n Dampf ($n=2$ blauviolett vgl. O_2 ; $n=3$ blau vgl. O_3)

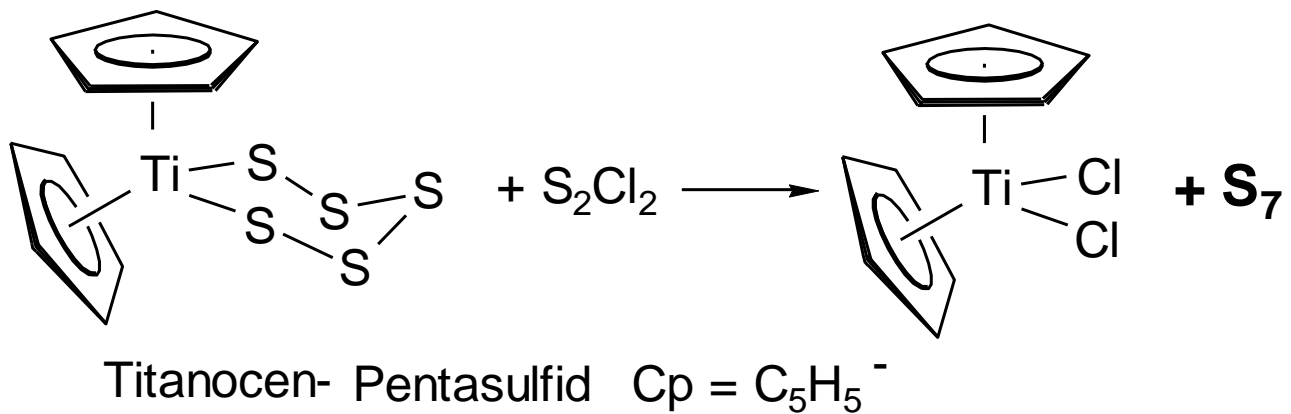
Künstlich synthetisierte **S_n Modifikationen** (Ringe):

$n = 6, 7, 8$ (= natürlich), $10, 11, 12, 13, 15, 18, 20, \infty$

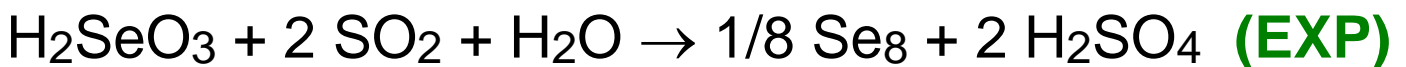


S_8 Kronenform





Rotes Se_8 durch Reduktion von Selenitlösung:



Graues Se und Te (Halbleiter): Gitter aus Spiralketten
Anwendung als Photohalbleiter (Photoelemente,
Xerographie).

Se essentielles Spurenelement $1 \mu\text{g}/\text{kg}$ Körpergewicht
toxisch $> 10 \text{mg}/\text{kg}$ Körpergewicht,
dosis sola facit venenum!

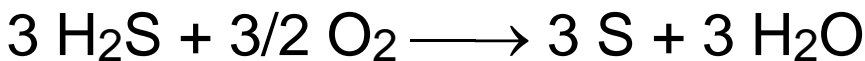
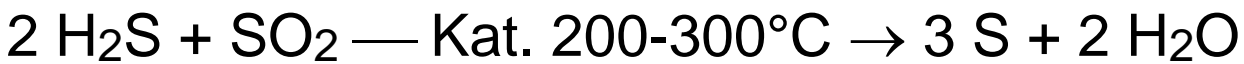
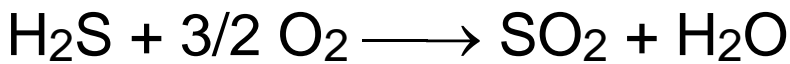
Vorkommen:

Sulfidische Erze (Pb, Fe, Co, Ni, As, Zn, Cu-"Kiese", -
"Blenden", -"Glanz"). Minerale vgl. H_2S Fällung der
Kationenanalyse! Se^{2-} und Te^{2-} als Beimengung
Sulfate (Ca: Gips, Ba: Schwerspat u.a. "Spate")

Elementarer Schwefel in unterirdischen Lagerstätten:
Gewinnung nach dem **Frasch-Verfahren** mit
überhitztem Wasserdampf \longrightarrow flüssig an die
Erdoberfläche, Abfüllung in Tankwagen.

Claus-Prozess:

Schwefelgewinnung durch Oxidation von H_2S aus Erdgas, Raffineriegasen mit Luft



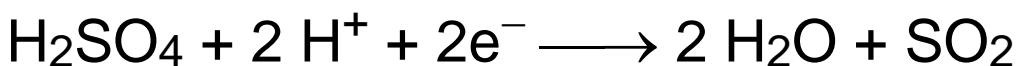
Verwendung:

Schwefelsäure, organ. Alkyl-sulfate und -sulfonate (anion. Tenside), Vulkanisation von Kautschuk, Feuerwerkskörper.

Kationen der Chalkogenide E_n^{m+}

Oleum als Oxidans für elementare Chalkogene

→ Lösungen farbig



S_4^{2+} (farblos)

Se_4^{2+} (gelb)

Te_4^{2+} (rot)

S_8^{2+} (blau)

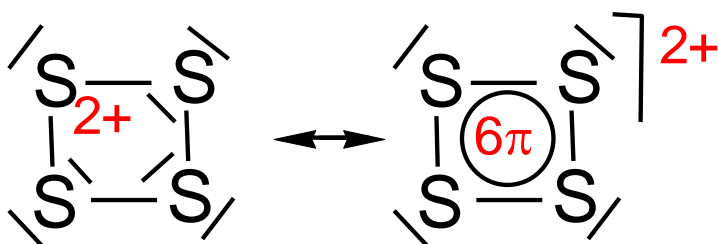
Se_8^{2+} (grün)

Te_6^{2+} (orange)

Se_{10}^{2+} (grünbraun)

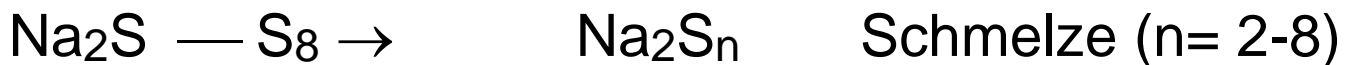
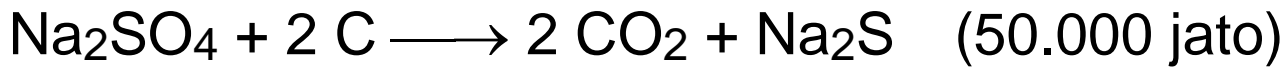
Te_{10}^{2+} (blau)

E_n^{m+} E = Se, Te: Ringe, auch Käfige



Ladung delokalisiert, 6π Aromat

Anionen der Chalkogenide E_n^{m-}



Pyrit FeS_2 enthält Fe^{2+} und $[\text{S-S}]^{2-}$ Disulfid, vgl. O_2^{2-}



in Lapislazuli u. Ultramarin $\text{Na}_4[\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}]\text{S}_3$ vgl. O_3^-

8.5 Wasserstoff-Verbindungen von S, Se, Te

H_2S toxisch, Geruch intensiv, betäubt Geruchsnerve
 Sdp. -60°C (schwache H-Brücken, vgl. aber H_2O !)

Synthese:



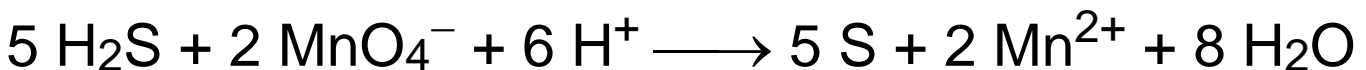
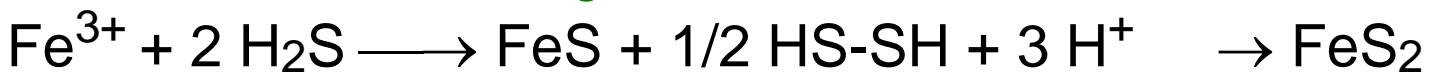


H-E-H	pK _{S1}		H-E-H Winkel
H ₂ O	14	schw. Säure, therm. stabil	104.5
H ₂ S	7	↓ ↓	92
H ₂ Se	4	↓ ↓	91
H ₂ Te	3	starke Säure, therm. instab.	88

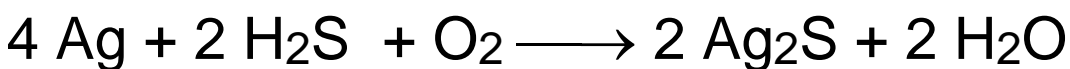
Typische Reaktionen:

Fällung insbes. weicher Metall-Kationen als Sulfide (H⁺ Ionenkonzentration steuert die Konz. von S²⁻ für Überschreitung des Lp).

Reduzierende Wirkung:



Anlaufen von Silber:



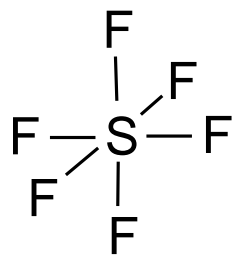
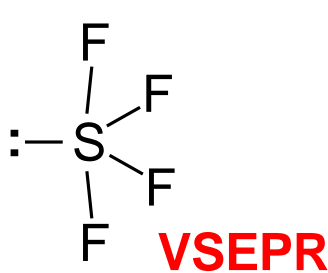
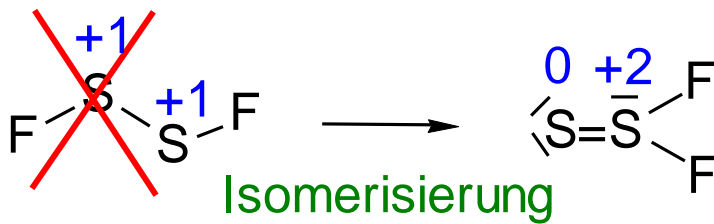
Silberputzmittel: NH₃ enthaltend, reduzierend

Polysulfane: (EXP)



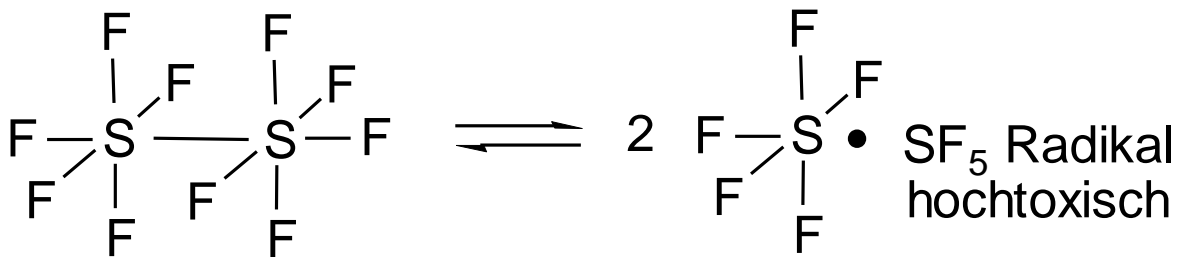
8.6 Halogen-Verbindungen von S, Se, Te

Schwefelfluoride S_2F_2 , SF_4 , S_2F_{10} und SF_6 gasförmig

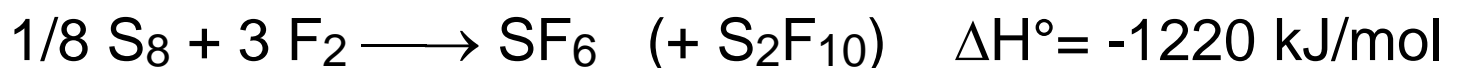
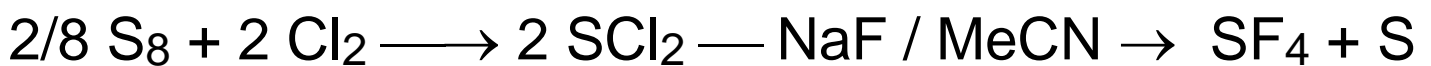
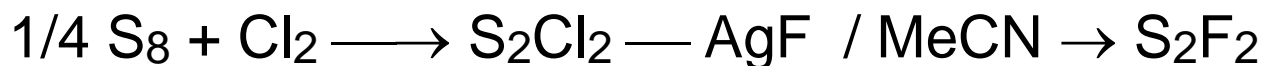


hypervalent

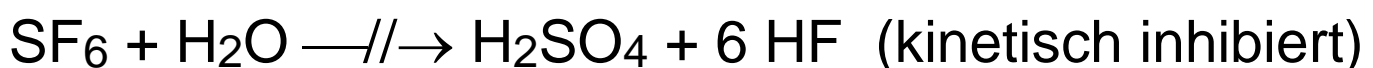
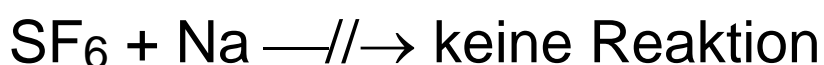
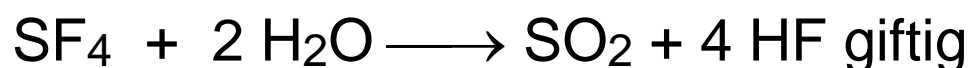
d^2sp^3 Hybridorbitale
od. 3 x 4e3c Orbitale



Synthesen (aprot. Lösungsmittel wegen Hydrolyse):



Verwendung: SF_4 hochreaktiv, SF_6 inert



SF₆: gasförmiger Isolator in Hochspannungstrafos von Windrädern oder Umspannstationen für die 380 KV Hochspannungs-Gleichstrom-Übertragung (HGÜ)! Ionisiert nicht ähnlich leicht wie Luft (→ Blitzüberschlag). SF₆ ist das **stärkste bekannte Treibhausgas** (im Kyoto-Protokoll aufgeführt, **Faktor 23.500 mal stärker als CO₂**). Extrem dringender Ersatzbedarf → FORSCHEN!!!

Schwefelchloride SCl₂, S₂Cl₂, S_nCl₂ flüssig

Synthese aus Elementen s.o.

SCl₄ instab. → SCl₂ + Cl₂

2 SCl₂ \rightleftharpoons S₂Cl₂ + Cl₂ (**Molekülstruktur: Cl-S-S-Cl**)

S₂Cl₂ + x S \rightleftharpoons S_{x+2}Cl₂ (**für Vulkanisation**)

S₂Cl₂ + H₂C=CH₂ → S(CH₂-CH₂-Cl)₂ **LOST** + S

1. WK **Lommel+Steinkopf**, blasenziehender Kampfstoff

SBr₂ instab. → S₂Br₂ + Br₂ (ebenso S₂I₂)

Se, Te Halogenide:

Abweichungen vom Trend: Se- + Te-Halogenide tendenziell beständiger als S-Halogenide (Grund: Abstoßung freier El.-paare an S und X).

Se₂X₂ stabil, aber keine Te₂X₂ (X = Cl, Br, I, F)

SeX₂ instabil, aber TeX₂ stabil (X = Cl, Br, I)

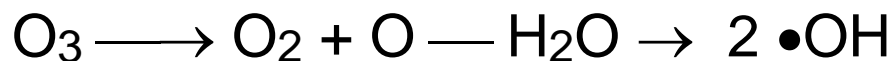
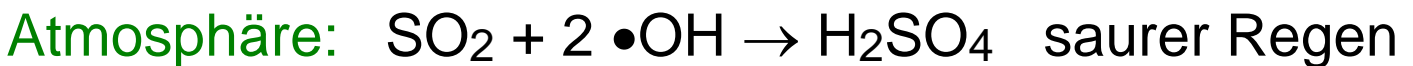
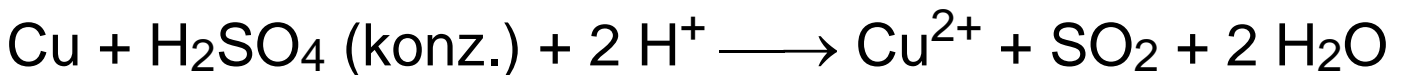
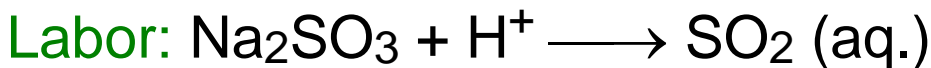
SeX₄ und TeX₄ alle stabil, Tetramere E-X-E (vgl. "SCl₄")

SeF₆ und TeF₆ beides stabile Gase, aber Lewis-Säuren (nicht so SF₆ !)

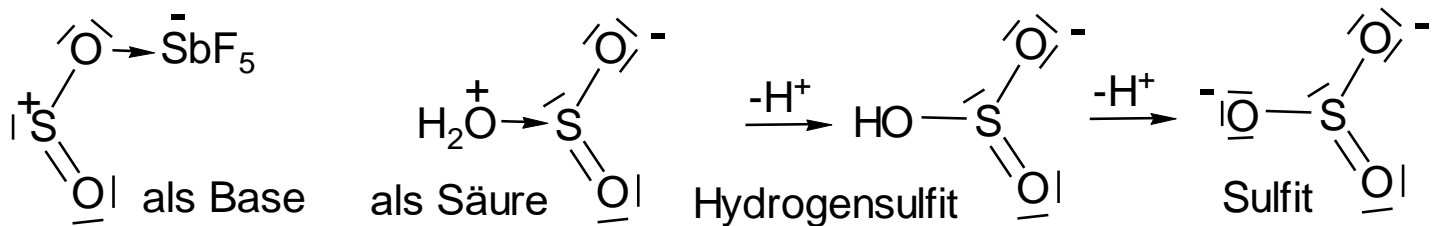
TeF₆ + 2 F⁻ → [TeF₈]²⁻

8.7 Oxide und Oxosäuren von S, Se, Te

Schwefeldioxid:



SO_2 (l) Kp. -10°C , Dipolmoment $\mu = 1.6 \text{ D}$, polares Lösungsmittel mit "**Lewis-amphoterem**" Charakter:



Freie Schwefel(IV)säure (Schweflige Säure) ist instabil, $\text{pK}_{\text{S}1} = 1.9$ / $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.3$, Salze Hydrosulfit und Sulfit.

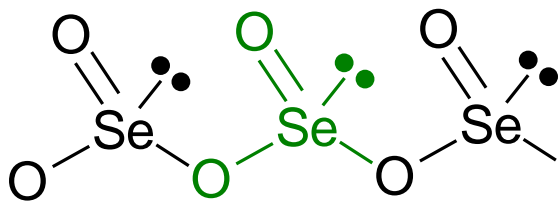
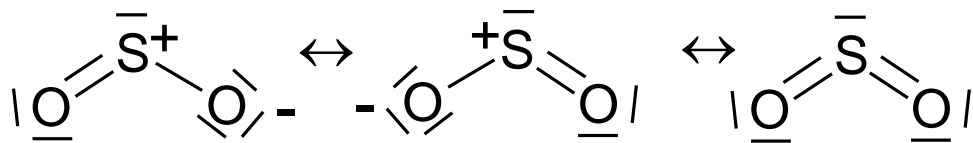
VSEPR: pyramidal !, isoel. zu PO_3^{3-} , ClO_3^- , XeO_3 .

Höhere Homologe:

Se / Te + O₂ → SeO₂ / TeO₂ (Festkörper oxidierend)

E + konz. HNO₃ → H₂EO₃ → EO₂ + H₂O (E = Se, Te)

Strukturen: Gasmolekül KZ 2 vs Festkörperkette KZ 3



TeO₂ ionischer Festkörper KZ 6:3 (ähnl. TiO₂).

Merke Unterschied zu Ti(IV): alle S(IV), Se(IV), Te(IV) Verbindungen besitzen ein freies, stereochem. aktives El.paar.

Schwefeltrioxid:

Schwefelsäure-Produktion (140 Mio t/a, 2/3 → Dünger)

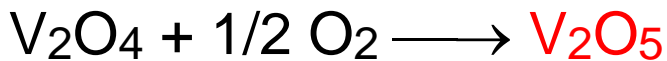
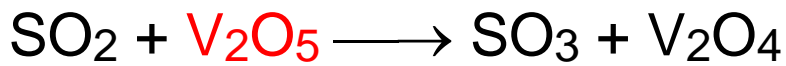


$$\Delta S < 0 \rightarrow \Delta G^\circ = -70 \text{ kJ/mol}$$

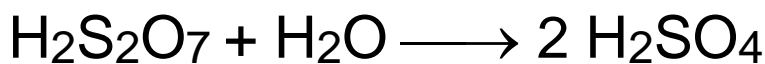
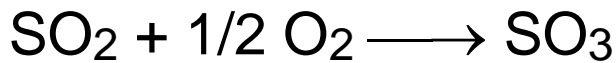
Gl.gew. b. 800°C auf SO₃ Seite (ΔG < 0) aber langsame R.

Gl.gew. wegen TΔS bei 1100°C auf SO₂ Seite (ΔG > 0)

Wegen langsamer Reaktion:



Katalysator V_2O_5 :
(Kontaktverfahren)

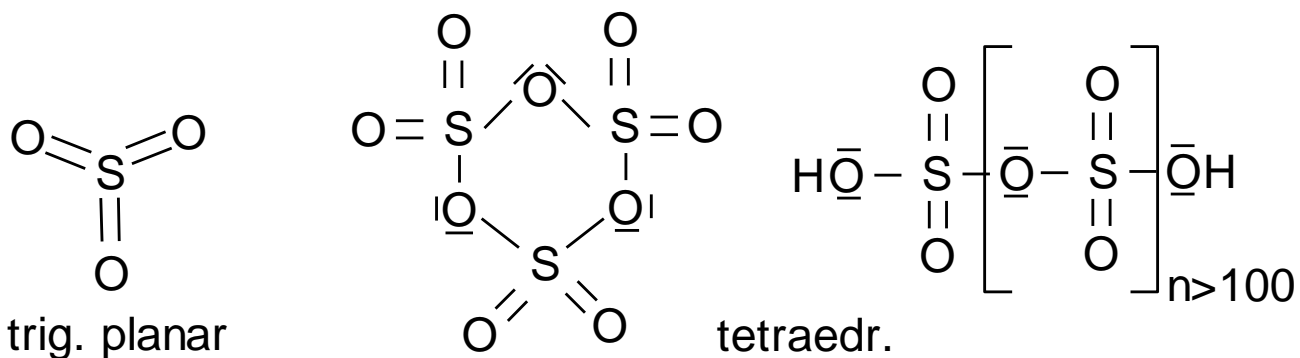


Struktur und Eigenschaften von SO_3 :

SO_3 (Gas), Trimer $(\text{SO}_3)_3$ Kp. 44°C , Fp. 17°C (eisartig)

$\text{SO}_3 = \text{S-Lewis-Säure} + \text{O-Lewis-Base} \rightarrow$

Polymerisation: Polymer $\text{HO}-(\text{SO}_3)_n\text{H}$ (asbestartig, eigentl. eine Polyschwefelsäure).



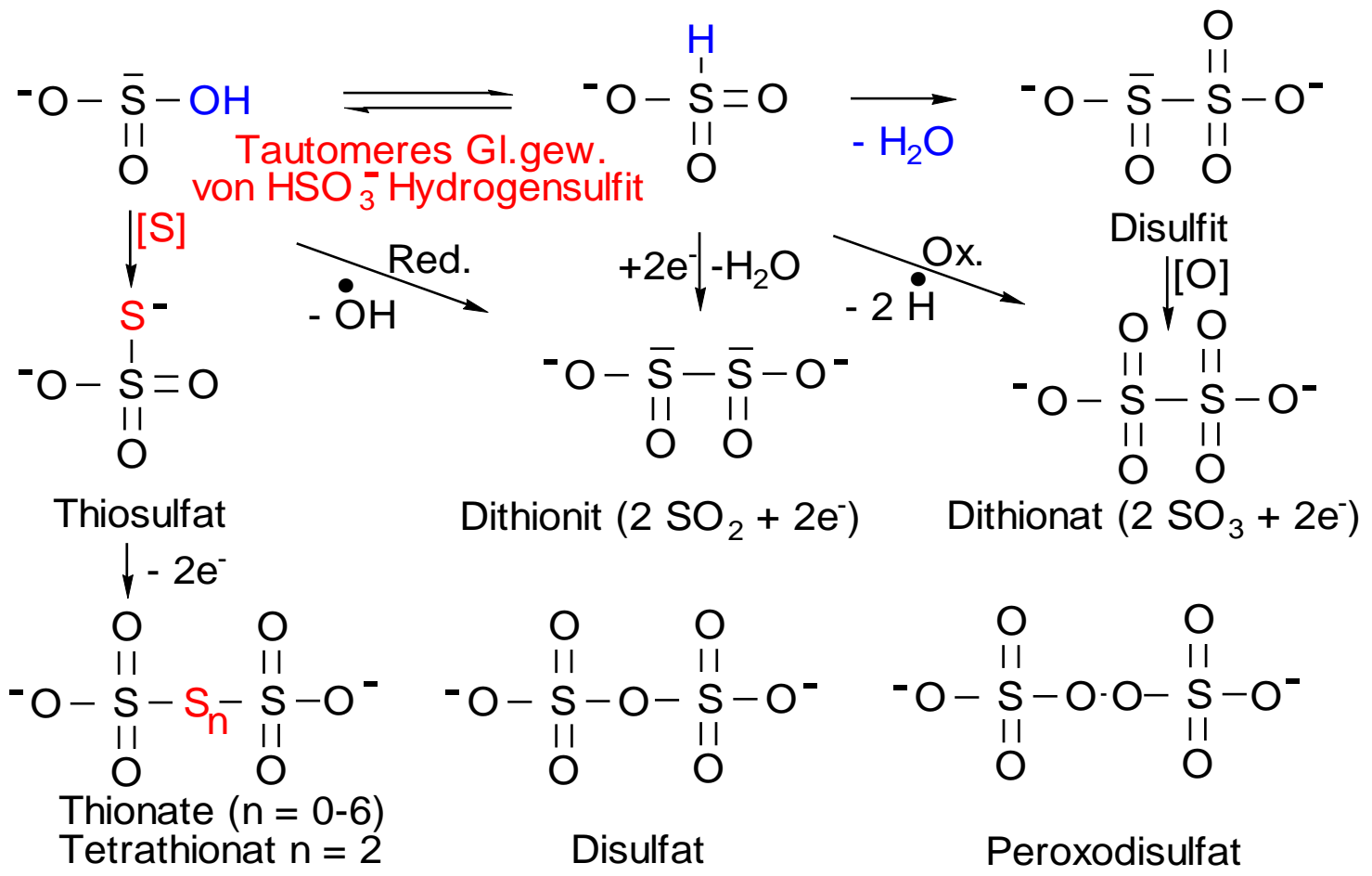
Oxidationsmittel, Anhydrid der Schwefel(VI)säure, wasserentziehend: Kohlenhydrat zu Kohlenstoff (**EXP**)
Oleum: Mischung aus Polyschwefelsäuren, in denen SO_3 gelöst ist ("rauchend", richtig: H_2SO_4 Nebel bildend; Flüssigkeitströpfchen, keine Feststoffpartikel).

Schwefelsäuren = Schwefel(I-VI)oxosäuren

Ox.stufe	H_2SO_n	$H_2S_2O_n$
+1	--	$H_2S_2O_2$ Thioschwefl. Sre.
+2	H_2SO_2 Sulfoxylsre.	$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsre.
+3	--	$H_2S_2O_4$ Dithionige Sre.
+4	H_2SO_3 Schweflige	$H_2S_2O_5$ Dischweflige Sre.
+5	--	$H_2S_2O_6$ Dithionsre.
+6	H_2SO_4 Schwefelsre. H_2SO_5 Peroxo- schwefelsre.	$H_2S_2O_7$ Dischwefelsre. $H_2S_2O_8$ Peroxo- dischwefelsre.

Die meisten niedervalenten S-säuren sind nur in Form der Salze stabil, da die freien Säuren disproportionieren:

Überblick über Oxosalze versch. Schwefelsäuren:

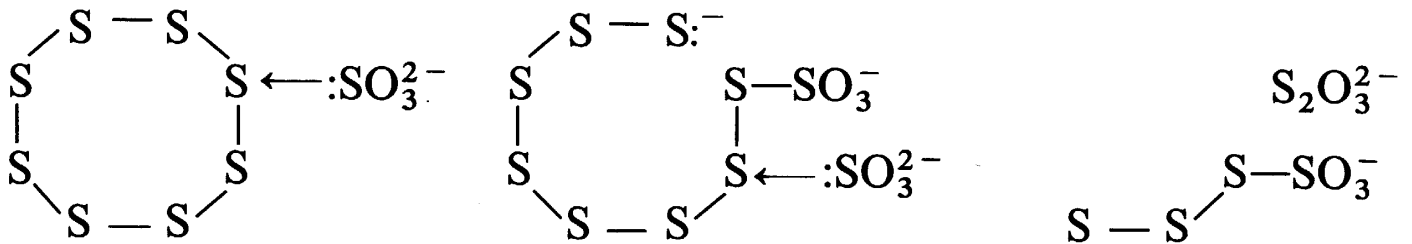


Nucleophiler Abbau von Schwefel S₈: Nu → σ* S-S
 dient z. Gewinnung v. Thiosalzen aus weichen Anionen

Thiocyanat aus Cyanid

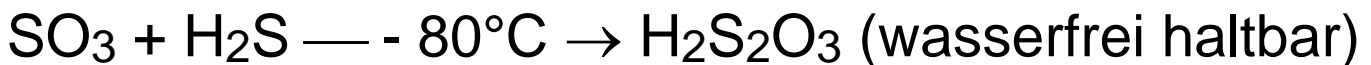
Thiosulfid (=Polysulfid) aus Sulfid

Thiosulfat aus Sulfit nach gleichem Mechanismus

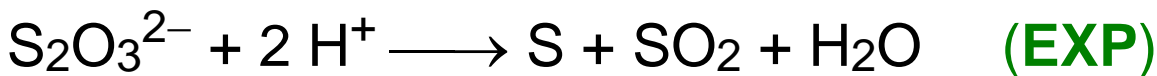


Thioschwefelsäure / Thiosulfat S₂O₃²⁻:

Gewinnung:

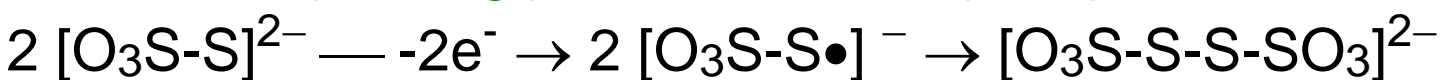


Säure neigt zur Disprop. in wässr. Lsg.:

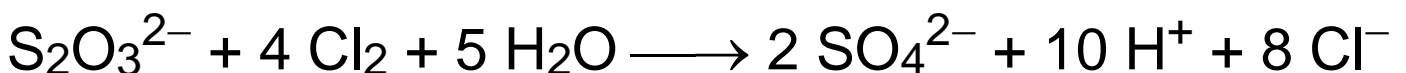


Verwendung:

Iodometrie (Titerlsg.): (EXP)



Antichlor:



Photographie (Fixiersalz): (EXP)

Lichtempfindl. Schicht = AgBr Kolloid in Gelatine



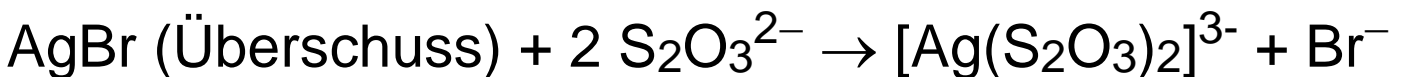
Belichten:



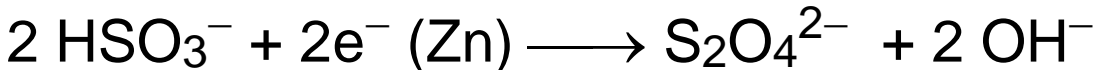
Entwickeln:



Fixieren: Lösen von AgBr als S-Thiosulfato-Komplex

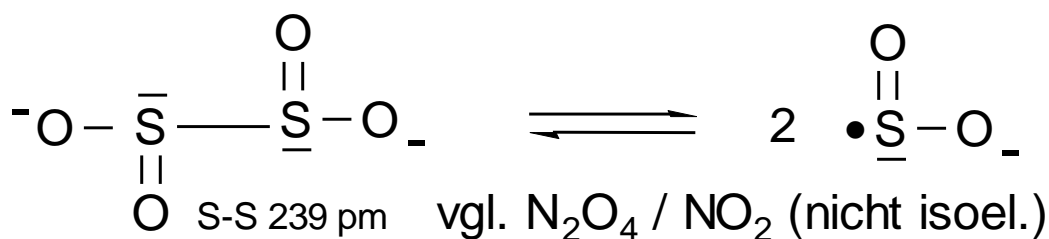


Dithionit

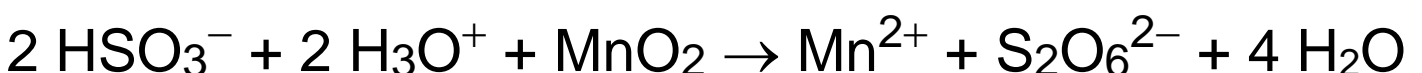


Reduktionswirkung im Alkalischen besonders stark \rightarrow

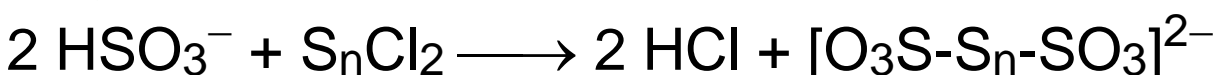
SO_2 -Radikalanion wird zu SO_2 oxidiert



Dithionat

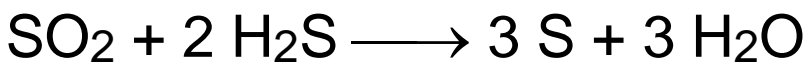
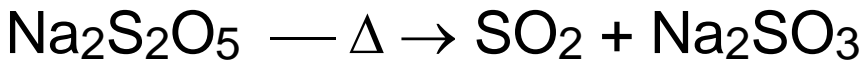
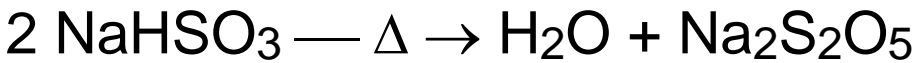
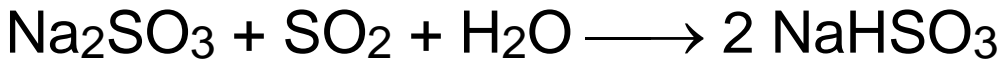


Polythionat



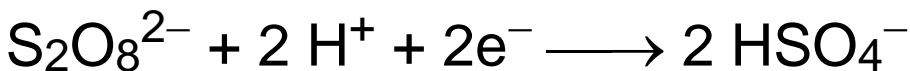
Disulfit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Intermediat der **Rauchgasentschwefelung** mit Sulfit
(Wellman-Lord-Verfahren gefolgt von Claus-Prozess)



Peroxodisulfat

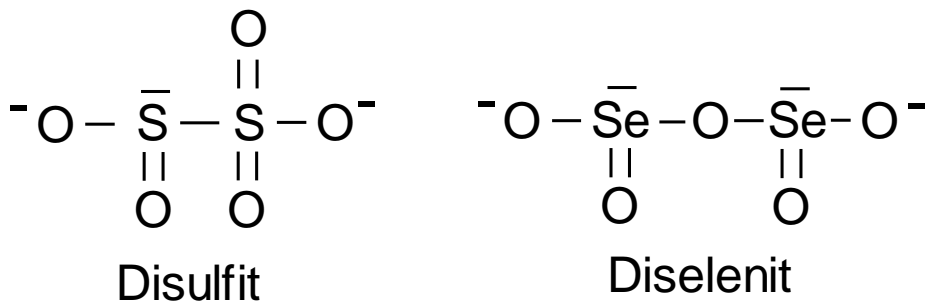
anod. Oxidation von Sulfat (s.o.),
eines der stärksten Ox.mittel in saurer wässr. Lsg.:



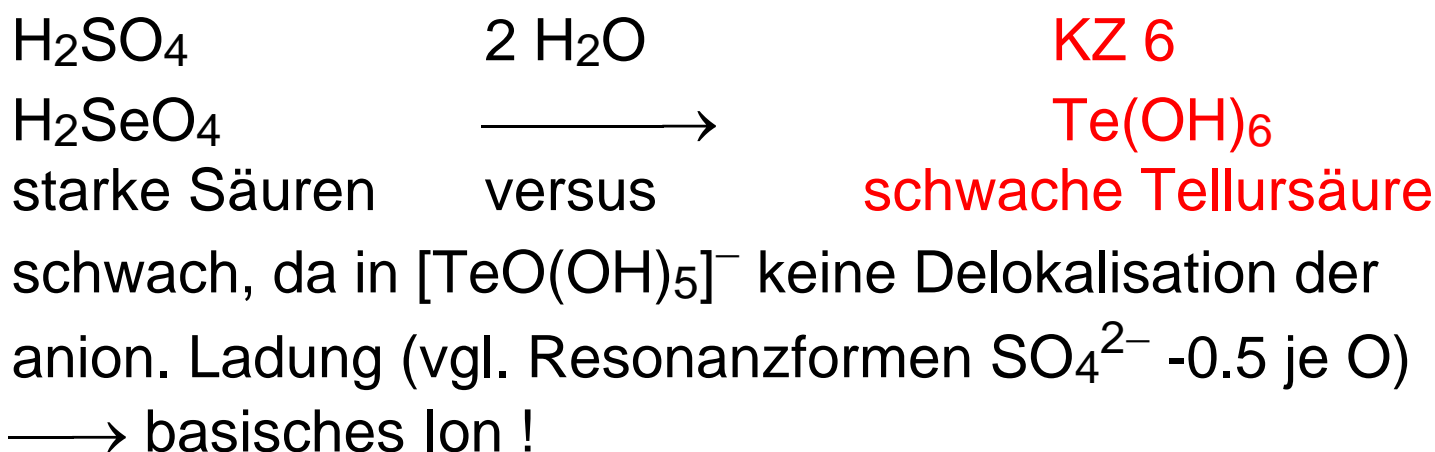
Unterschiede S- versus Se-, Te-Säuren

SeO_2 / TeO_2 (Festkörper oxidierend) / SO_2 reduz. Gas
 H_2SeO_3 kristallin aus Wasser isolierbar / H_2SO_3 nicht
 H_2SeO_3 wird selbst mit HI, SO_2 leicht reduziert zu
rotem Se_8

Diselenit im Gegensatz zu Disulfit symmetrisch gebaut



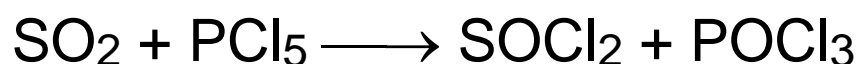
SeO_3 und TeO_3 zerfallen exotherm zu EO_2 und $1/2 \text{O}_2$



8.7 Oxohalogenide von S, Se, Te

Thionyl- SO^{2+} Sulfuryl- SO_2^{2+} Säurefunktion

Thionylchlorid SOCl_2 : Sdp. 76°C



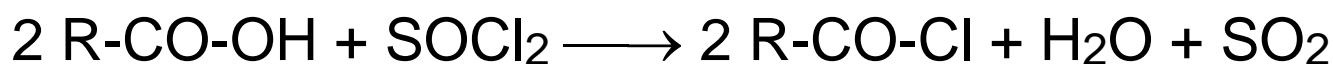
technisch durch Oxidation von SCl_2



VSEPR: **trigonal pyramidal** wegen S lone pair

metathetisches Chlorierungsmittel:

Carbonsre. \rightarrow Carbonsre.chlorid



Sulfurylchlorid SO_2Cl_2 : Sdp. 69°C

$\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{SO}_2\text{Cl}_2$ Schwefelsäurechlorid
 oxidatives Chlorierungsmittel (wie "Flüssigchlor")

Radikal. Sulfochlorierung $\text{R-H} \longrightarrow \text{R-SO}_2\text{Cl} + \text{HCl}$

Die **Säurefluoride SOF_2 , SO_2F_2 und SOF_4** sind Gase.

9. Halogene (Salzbildner): Gruppe 17

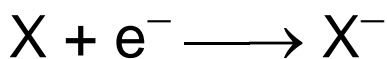
F Cl Br I (At)

9.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $ns^2 np^5$

Wichtige Ox.stufen (Cl, Br, I): -1, 0, +1, +3, +5, +7

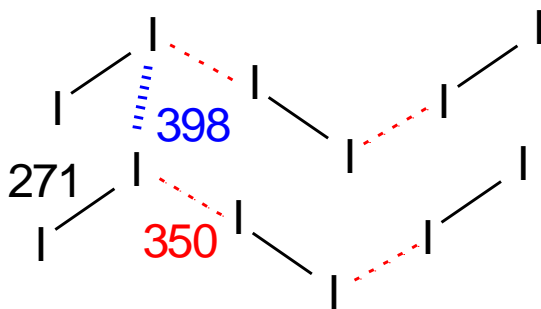
Tendenz zur Konfiguration $ns^2 np^6$



Halogene sind starke Oxidationsmittel;

Positive Oxidationsstufen nur in Kombination der höheren Halogene Cl, Br, I als Zentralatom mit elektronegativeren Substituenten F, O und Halogen.

F_2 und Cl_2 Gase, Br_2 flüssig, I_2 sublimierbarer Feststoff: Kp., Fp., Farbigkeit (Anregbarkeit der Valenzelektronen) steigen mit Zunahme der OZ bzw. intermolekularen van der Waals Kräfte, Molekülgitter:



lone pair von I doniert in σ^* Orb. des nächsten I_2 Moleküls. **Trend:** bei 350 kbar ist **I_2 metallisch** leitend !

Regeltrend:

Ionisierungsenergie, Elektronenaffinität, Elektronegativität und Normalpotential

nehmen ab von F_2 nach I_2

Sonderstellung von Fluor:

Elektronegativstes Element, daher

Ox.stufe in Verbindungen auf -1 beschränkt, z.B.

Hydroxylfluorid $\text{H-O}^0\text{F}^{-1}$ vs. Hypochlorige S. $\text{H-O}^{-2}\text{Cl}^{+1}$

F_2 (158) besitzt eine wesentlich niedrigere

Dissoziationsenergie (kJ/mol) als Cl_2 (242, Maximum)

od. Br_2 (189); vgl. I_2 (148). Grund: Abstoßung

nichtbindender Elektronenpaare \rightarrow großer F-F Abstand

\rightarrow geringe ΔH_{Diss} . (vgl. N-N, O-O).

Fluorid höchste Basizität und Hydratationsenergie

[kJ/mol] 515 \rightarrow Chlorid (372) \rightarrow Bromid (339) \rightarrow Iodid (301) wegen stabiler H-Brücken, daher auch hoher Kp.

von wasserfreiem $(\text{HF})_n$ ($+20^\circ\text{C}$) vs HCl (-85°C) (vgl.

auch H_2O vs H_2S). Daher ist HF die schwächste

Säure..... HI die stärkste Säure (Regeltrend).

Vorkommen

F 0.1% (Gew. Erdkruste): Flußspat CaF_2 ;

Kryolith Na_3AlF_6

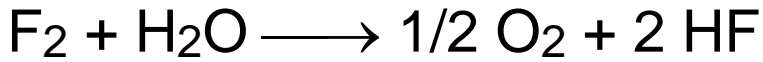
Cl 0.2%: Steinsalz NaCl ; Sylvin KCl ; Carnallit KMgCl_3

Br 8×10^{-4} % und **I** 6×10^{-5} % in Steinsalzlagerstätten, im Meerwasser; Anreicherung von Jod in Braunalgen

At (Astat): radioaktiv; $\tau_{1/2}$ 8.3 h

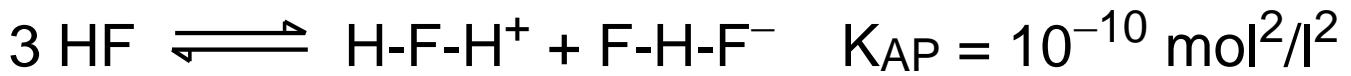
Darstellung der Elemente:

Fluor: $E^\circ > 3.0 \text{ V}$, stärkstes Ox.mittel \rightarrow techn. Darst. elektrochemisch, wasserfreie Elektrolyse, da:



$2 \text{HF} \longrightarrow \text{H}_2 + \text{F}_2$ Passivierung: Stahl, Cu/Ni (Monel)

Autoprotolyse HF höher als Wasser

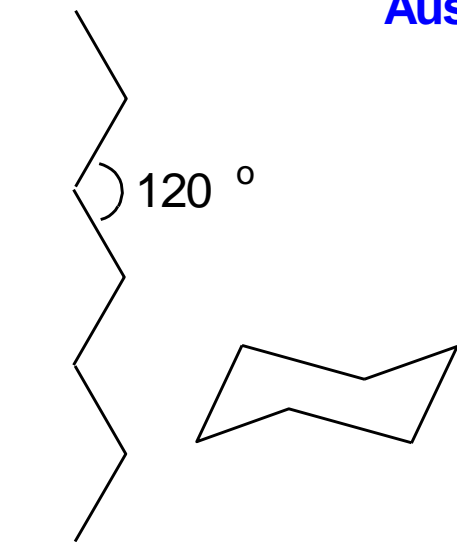


dennoch zu gering für hohe Leitfähigkeit.

\rightarrow Elektrolyt: $[\text{KF} \times 3 \text{HF}]$ Fp. 66°C

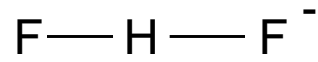
Hydrogenfluoride $[\text{F}^-(\text{HF})_n]$ + Fluoronium-Ionen $[(\text{HF})_n\text{H}^+]$

Ausschnitte aus der $(\text{HF})_n$ Struktur:



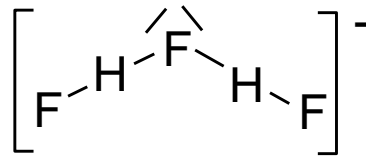
— \equiv F—H \cdots F
HF-Kettenstruktur

KF x HF:

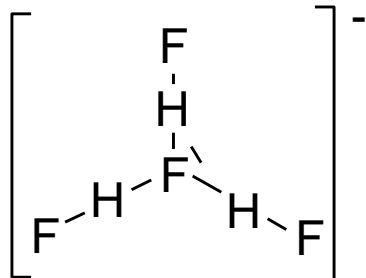


stärkste H-Brücke
linear, symm. 3c4e-Bdg.

KF x 2HF



KF x 3HF



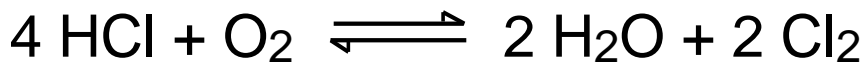
Verwendung: UF_6 (Urananreicherung),
 SF_6 (Dielektrikum),
 $(\text{CF}_2)_n$ Teflon u.a. Polymere

Chlor (30 Mio jato) gelbgrünliches Gas

Darstellung technisch:

95% über **Elektrolyse** von NaCl Schmelze (Downs) und NaCl Lösung (Diaphragma-, Amalgam- und Membran-Verfahren) (siehe Kap. 3.3).

Deacon Prozess → Recycling von HCl durch Oxidation von HCl mit Luftsauerstoff am CuCl Kat.:

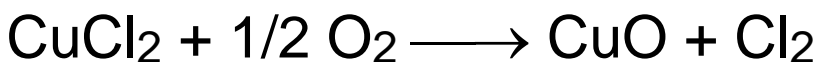
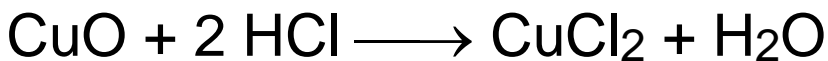


$$\Delta H^\circ = -101 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta S^\circ = -183 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta G^\circ = 0 \text{ bei } T = 550 \text{ K} \quad (\Delta H^\circ = -T\Delta S^\circ)$$

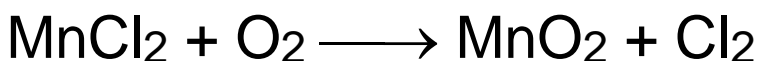
→ bei mögl. niedr. Temp. mit Kat. fahren !



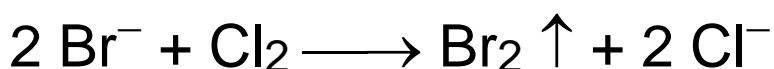
Labor (histor. Entdeckung, Scheele 1774):



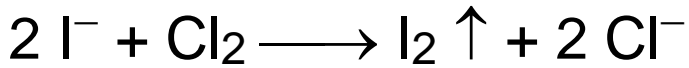
später zum **Weldon-Prozess** weiterentwickelt:



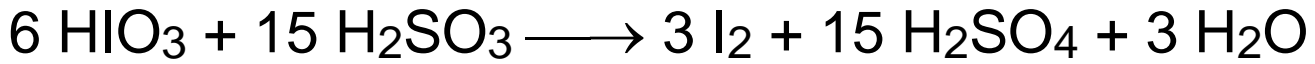
Brom (340.000 jato) braune Flüssigkeit



Iod violette Kristalle, leichte Sublimierbarkeit



aus $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ in Chilesalpeter:



Einige Reaktionen der Halogene X_2 :

EXP: sehr reaktiv: $\text{F}_2 > \text{Cl}_2 > \text{Br}_2 > \text{I}_2$ gegenüber

- Nichtmetallen E \rightarrow kovalente Halogenide EX_n
- Metallen M \rightarrow ionische Halogenide MX_n

Grund für o.g. Trend: geringe Diss.energie X-X, hohe Elektronenaffinität (EA) und EN, höhere Gitterenergie ($\text{MF}^- > \text{MI}^-$) bzw. stabilere kov. Bindung $\text{E-F} > \text{E-I}$.

Kovalente Halogenide reagieren mit Wasser unter **Hydrolyse** zu Oxosäuren und HX,
ionische Halogenide reagieren mit Wasser unter **Hydratation** (Aqua-Komplexbildung).

Insbes. Fluor stabilisiert hohe Ox.stufen, z.B.:

OF_2 , SF_6 , IF_7 , XeF_6 , WF_6 , PtF_6 , $\text{Cs}_2[\text{CuF}_6]$ etc.

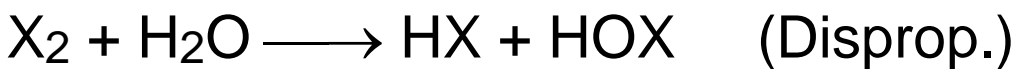
EXP: Addition von X_2 an C=C Doppelbindungen (Zerstörung des Chromophors), z.B. Entfärbung Rose

Substitution von C-H Bindungen \longrightarrow C-X + HX

Löslichkeit / Reaktion von X_2 mit Wasser:



Cl_2 und Br_2 lösen sich physikalisch in Wasser, zu einem geringen Teil erfolgt die Reaktion:



I_2 quasi unlöslich in Wasser, geht aber in Lösung in Gegenwart von KI:



EXP: Blaue Einschlussverbindung in Stärke-Helix (Charge-Transfer CT: Organ. Ladungsdonator $D \rightarrow I_2$).



I_2 löslich in EtOH und anderen organ. Lösungsmitteln mit unterschiedlicher Farbe / Ausmaß an CT:

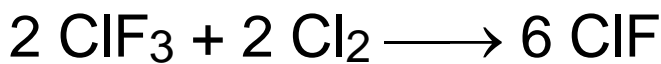
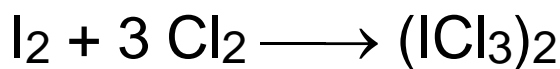
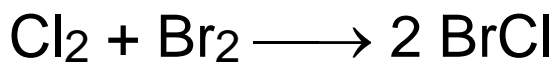
EXP: CCl_4 und Alkane (violett, kein CT)
 Methanol (orange, CT)
 Benzol (rot, CT)
 Pyridin (braunrot, CT)

9.1 Interhalogenverbindungen

- es gibt neutrale, kationische und anionische
- meistens binäre, selten ternäre (Komb. 3er Halogene)
- alle diamagnetisch, interessieren besonders wegen ihrer Struktur- und Bindungsverhältnisse (VSEPR- und Hypervalenz-Konzepte).

Neutralverbindungen XX'_n :

- $n =$ ungerade Zahl 1,3,5,7
- X' immer elektronegativer als X : ClF_3 , aber nicht FCl_3
- Darst. aus Elementen oder anderen Interhal.verb. in inertem Lsm. CCl_4 , Freon ...
- I wird durch F max. zu IF_7 , durch Cl max. zu ICl_5 oxidiert



Anwendungsbeispiele VSEPR:

alle X^{3+} haben 2 lone pairs,

alle X^{5+} haben 1 lone pair,

alle X^{7+} haben kein lone pair.

XX' : ClF , BrF , $BrCl$, ICl ... linear

XX'_3 : ClF_3 , BrF_3 , $BrCl_3$ T-Strukt., $(ICl_3)_2$ planar 2 verbr. Cl

XX'_5 : ClF_5 , BrF_5 , IF_5 , ICl_5 ... Quadr. Pyramide

XX'_7 : IF_7 Pentagon. Pyramide (leicht verzerrt)

Anionische und kation. Verbindungen $[XX'_n]^{+/-}$

- $n =$ gerade Zahl 2,4,6

$KI + 2 I_2 \longrightarrow KI_5$ am zentr. I abgewinkelt sonst linear

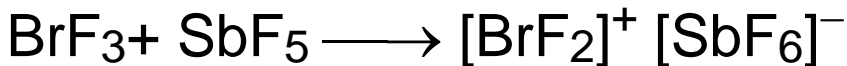
$KI + 2 Cl_2 \longrightarrow K [ICl_4]^-$ quadrat. planar, vgl. XeF_4



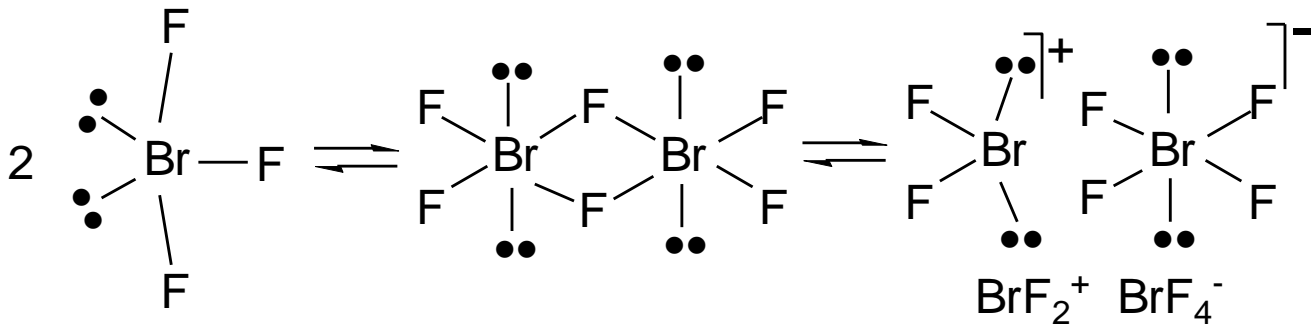
Anion. Interhalogenverb. aus Halogenid + Lewis-Säure:



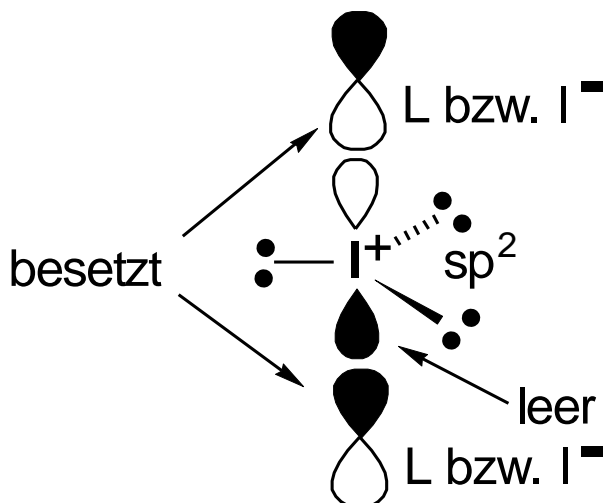
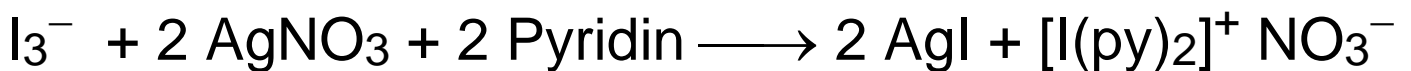
Kation. Interhalogenverb. aus Interhalogen + Lewis-Säure:



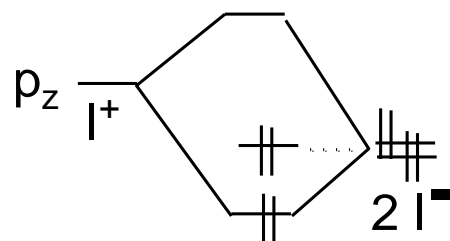
BrF_3 besitzt eine gewisse elektr. Leitfähigkeit aufgrund von Eigendissotiation ($\text{BrF}_3 = \text{Lewis Säure} + \text{Base}$):



Iodonium (I^+)-Salz und I_3^- - beides **hypervalente Iodverbindungen mit 4e3c-Bindung** (auch 3c4e-Bindg.):



bindendes MO
axiale 4e3c-Bindung



9.2 Halogen-Wasserstoff-Verbindungen HX

Fluorwasserstoff HF:



hoher Kp., Eigendissoziation s.o.

H-Brücken: Ketten $(\text{HF})_n$ und Hexamer $(\text{HF})_6$ s.o.

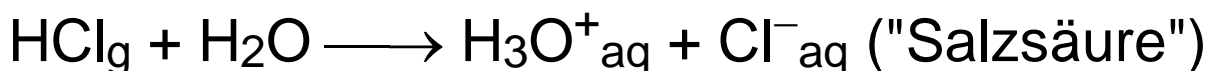
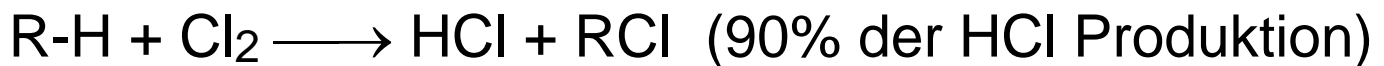
Hydrogenfluoride $[\text{F}^-(\text{HF})_n]$ s.o.

Fluoronium-Ionen $[(\text{HF})_n\text{H}^+]$ s.o.

schwache Säure wegen hoher Basizität von Fluorid,
wässrige Lösung: "Flusssäure"

Chlorwasserstoff HCl:

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$ od. $\text{NaCl} + \text{NaHSO}_4$ (Labormethode)
technisch:

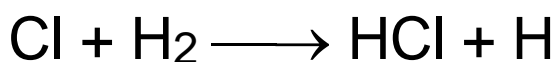


500l HCl/l H_2O löslich, Azeptrop m. 20% HCl Kp. 108°C

Chlorknallgas-Reaktion: (sehr reines HCl)



Radikal-Kettenreaktion, ausgelöst durch $h\nu$ /
photolytische Spaltung der C-Cl Bindung:



EXP:

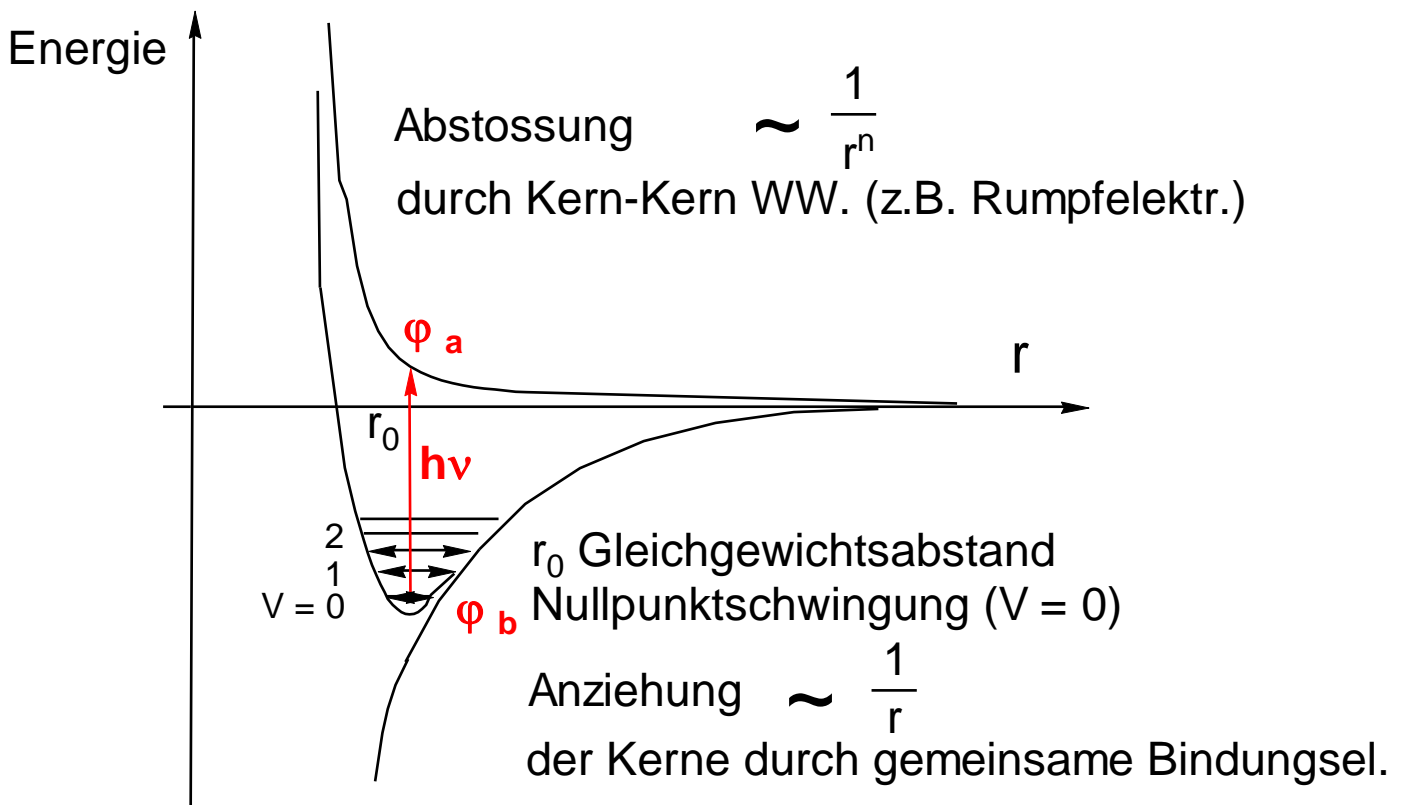
rotes Licht reicht nicht aus für die Startreaktion, blaues (kurzwelliges, en.reicheres) dagegen schon (Blitz / Glasfilter-Anordnung).

Prinzip der thermischen Reaktion: (vgl. $\text{H}_2 + \text{O}_2$)
vibratorische Anregung der H-H Schwingung durch Wärmezufuhr → Populierung höherer Schwingungsniveaus bis Diss.grenze erreicht.

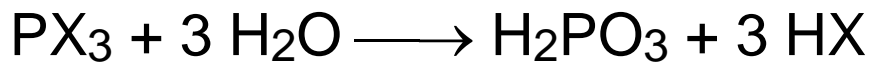
Prinzip der photochemischen Reaktion:
elektronische Anregung eines σ -bindenden Elektrons in ein σ^* -antibindendes MO → Cl-Cl BO = 0 (→Diss.)

Quantenphänomen:

Lichtenergie (Qualität) \neq Lichtintensität (Quantität)



Brom-/Iodwasserstoff HBr / HI:



HI ist die stärkste, HF die schwächste Säure der Serie
gegen eine hohe Sre.stärke von HF sprechen:

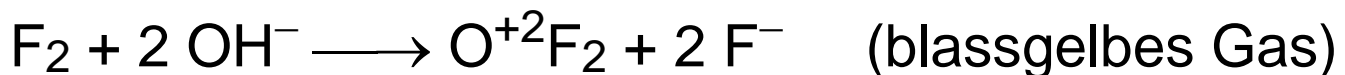
- H-F höchste Bindungsenergie H_{Diss} ,
- F^- stärkste Base
- Erzeugung von F^- führt zu starker Entropieabnahme $-\Delta S^\circ$ (Zunahme der Ordnung durch Ausbildung von H-Brücken-Netzwerk)

für eine hohe Sre.stärke von HF sprechen lediglich:

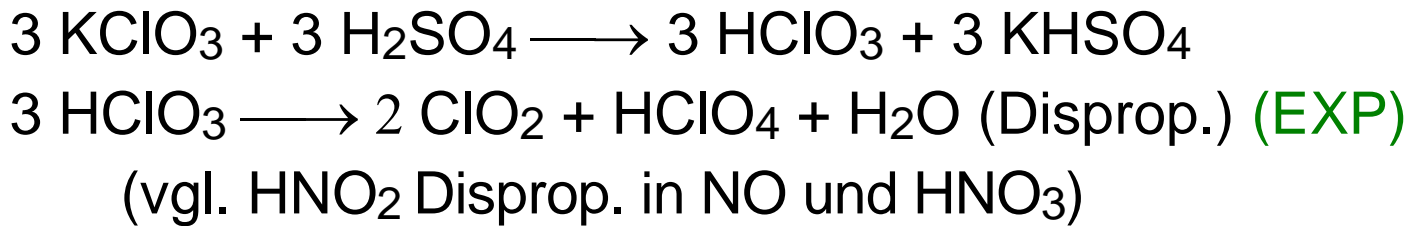
- F höchste Elektronenaffinität (Born-Haber-Kreispl.)
- F^- höchste Hydratationsenergie

9.3 Halogen-Oxide und Oxosäuren

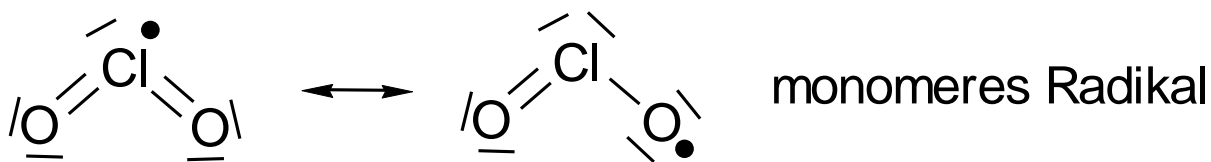
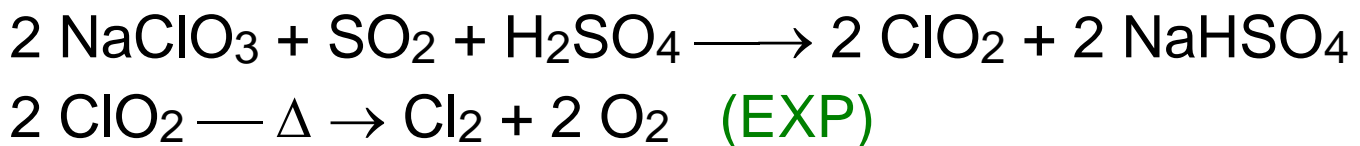
Sauerstofffluoride OF_2 , FOOF (keine Fluoroxide)



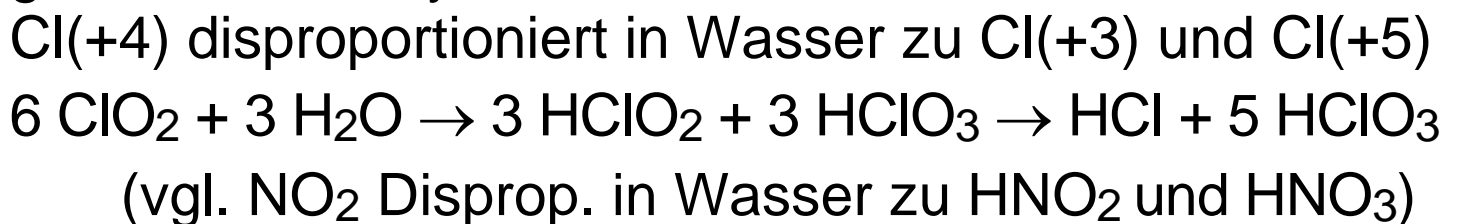
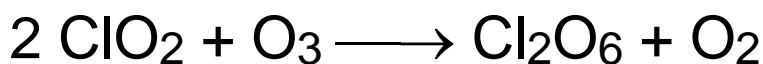
Chloroxide Cl_2O , ClO_2 , Cl_2O_6 , Cl_2O_7 (+ ClO , Cl_2O_3)
(alle endotherm, explosiv, teilw. paramagnetisch)

Cl₂O:**ClO₂:**

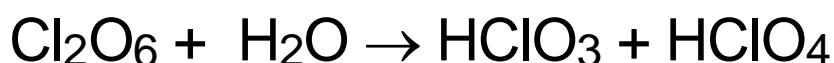
technisch: Bleich- und Oxidationsmittel, gelbes Gas



gemischtes Anhydrid:

**Cl₂O₆: gemischtvalent Cl(+5/+7) O₂Cl-OCIO₃ statt 2 Cl(+6)**

disproportioniert in Wasser zu Cl(+5) und Cl(+7)-Säure

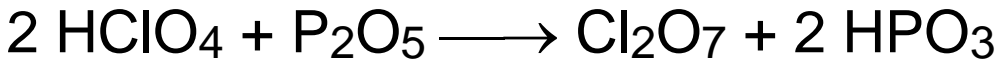
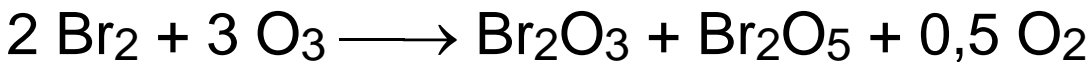


Gasphase: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^\bullet + \text{ClO}_4^\bullet$ (Radikale)

Festkörper: $\text{Cl}_2\text{O}_6 \rightleftharpoons \text{ClO}_2^+\text{ClO}_4^-$ Chlorylperchlorat

Cl₂O₇:

"beständigstes" Chloroxid, isoel. zu Disulfat S₂O₇²⁻
 Anhydrid der Perchlorsäure, farblose Flüssigkeit

**Bromoxide Br₂O, Br₂O₃, Br₂O₅**

diamagn. Anhydride, Br₂O₃: Brombromat Br(OBrO₂)

Iodoxide (IO₂)₂, (IO₃)₄, I₂O₅

(IO₂)₂ gelber Feststoff

I(+4): gemischtes I(+3,+5) Anhydrid IO⁺IO₃⁻ Iodosyliodat

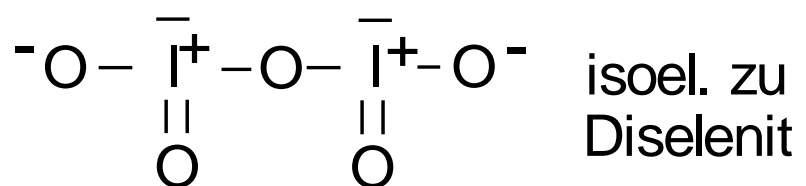
(IO₃)₄ bzw. I₄O₁₂ gelber Feststoff

Orthoperiodsre. H₅IO₆ — H₂SO₄ konz. → "I₄O₁₂" + O₂

I(+6): gemischtes I(+5,+7) Anhydrid IO₂⁺IO₄⁻ Iodoniump.

I₂O₅ farblos, kristallin

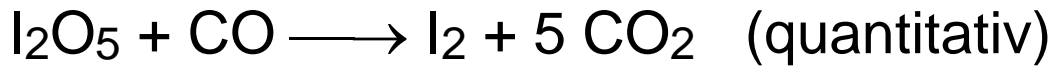
**einziges
 Halogenoxid
 mit neg. Standard-
 bildungsenthalpie!**



Anhydrid der Iodsäure:



zur iodometrische Bestimmung von CO:

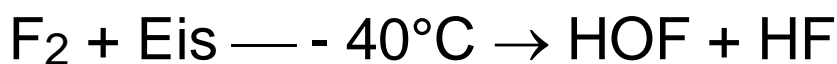


Oxosäuren

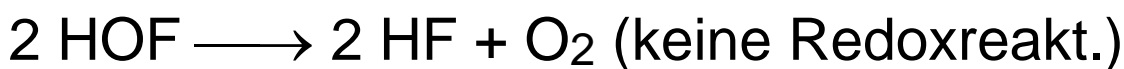
Ox.	+1	+3	+5	+7
F	(HOF)			
Cl	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄ *
Br	HOBr	HBrO ₂	HBrO ₃	HBrO ₄ (1968)
I	HOI		HIO ₃ *	(HIO ₄) _n * / H ₅ IO ₆ *

* in reiner, wasserfreier Säureform isolierbar.

HOF:



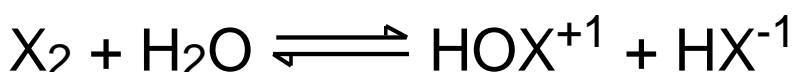
Zersetzung $> -40^\circ\text{C}$



HOX

Hypohalogenit / Hypohalogenige Säuren

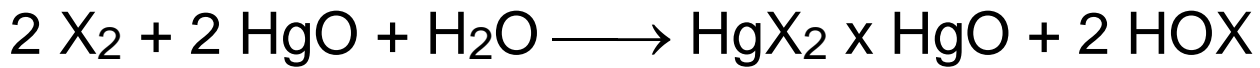
alkal. →



← sauer

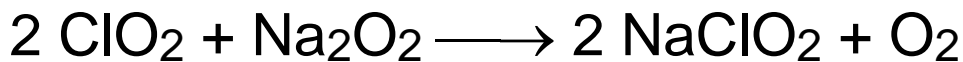
Gl.gew.lage pH abhängig !

präparativ:

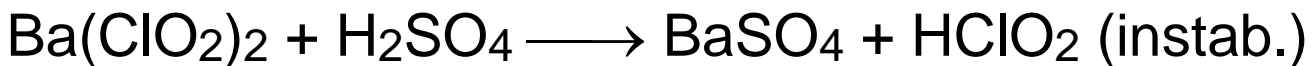


Gl.gew. Verschiebung durch Abfangen von H^+ und X^-

$HClO_2$ Chlorige Säure / Chlorit ClO_2^-



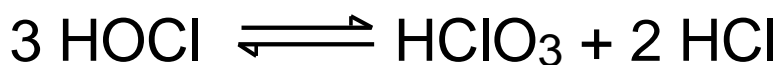
Peroxid hier als Red.mittel



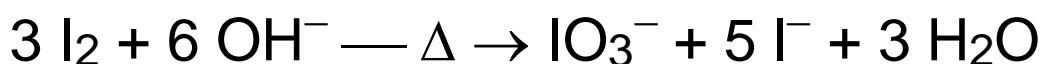
Chlorit ist zwar auch gewinkelt gebaut, aber nicht isovalenzelektronisch zu SO_2 , O_3 , $NOCl$ oder NO_2^- .

$HClO_3$ Chlorsäure / Chlorat ClO_3^- und Homologe

+1 +5 -1



Disproportionierung für $Cl < Br < I$ zunehmend leichter, so dass die Reaktion nicht bei IO^- stehen bleibt:



$HClO_4$ Perchlorsäure / Perchlorat ClO_4^- und Homologe

+5 +7 -1

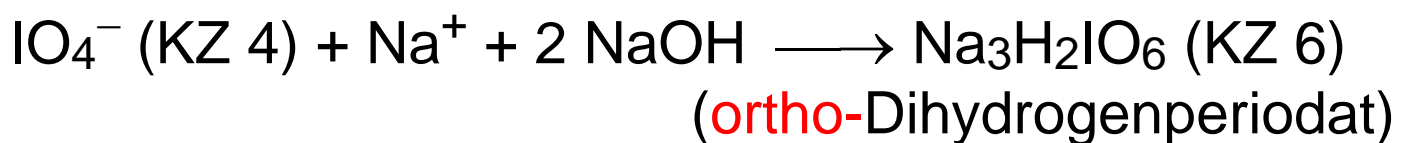


technisch durch anod. Oxidation von Chlorat:



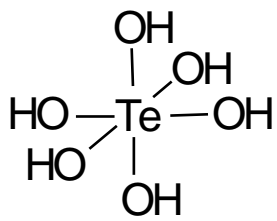
- HClO₄ (100%) im Vakuum destillierbar
- Monohydrat: H₃O⁺ ClO₄⁻
- eine der stärksten Säuren pK_s = -9
- ClO₄⁻ nicht koordinierend, wenig basisch
- stark oxidierend, aber kinetisch gehemmt, da Cl(+7) von 4 O gut abgeschirmt (ClO₃⁻ ist vom Potential (thermodynamisch) weniger stark oxidierend, dafür schnellere Oxidationen (geringere kinet. Hemmung).

Höhere Homologe: Perbromat nicht durch Dismutierung erhältlich (→ späte Entdeckung 1968):

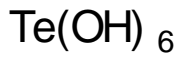


Horizontalbeziehungen:

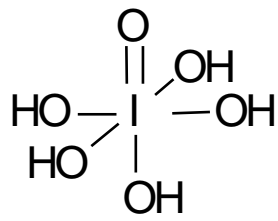
Oxosäuren der schweren Elemente der 5. Periode neigen zur Ausbildung von **ortho-Säuren** unter Erhöhung der KZ 4 in EO₄-Anionen auf KZ 6 in Säuren und davon abgeleiteten Hydrogen-EO₆-Anionen:



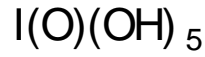
Tellursäure



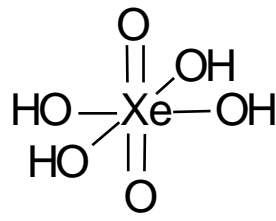
ortho-Tellurate



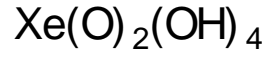
Periodsäure



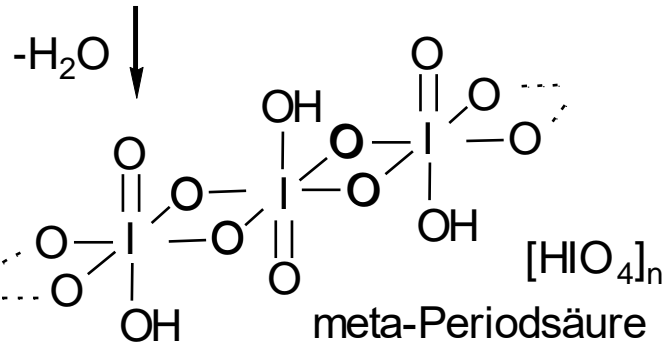
-Periodate



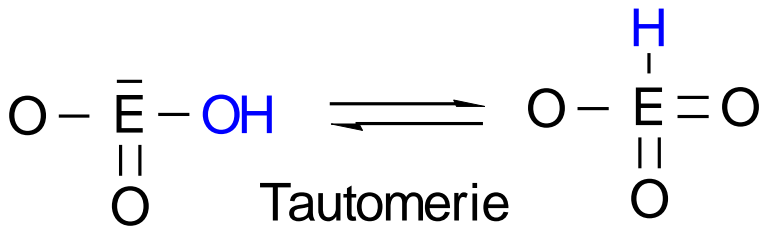
Xenon(VIII)säure



-Perxenate



Tautomerie bei Chlorsäure nicht beobachtet:



- + P(+3) in HPO₃²⁻ +
- + S(+4) in HSO₃⁻ +
- + Cl(+5) in HClO₃ - n.b.

Trend Säurestärke der Oxosäuren H_nEO₄ E = Si, P, S, Cl

Je kleiner n, desto saurer (weniger basisch EO₄ⁿ⁻ Anion)

O-Säure	HOCl	HClO ₂	HClO ₃	HClO ₄
pKs	7	2	0	-9

schwache

starke

sehr starke Sre.

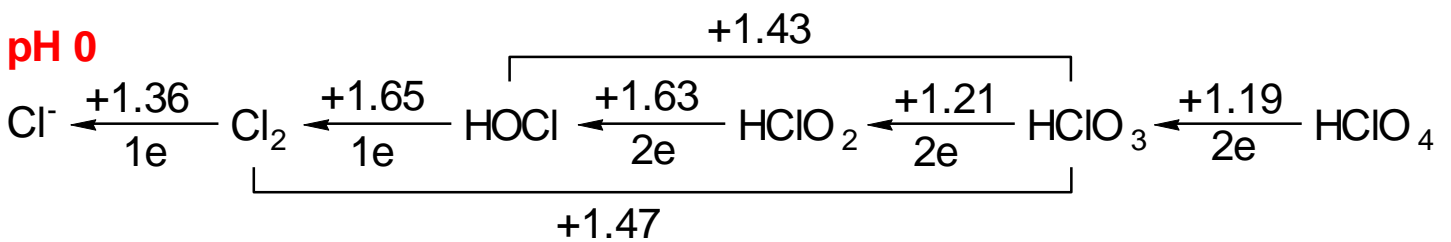
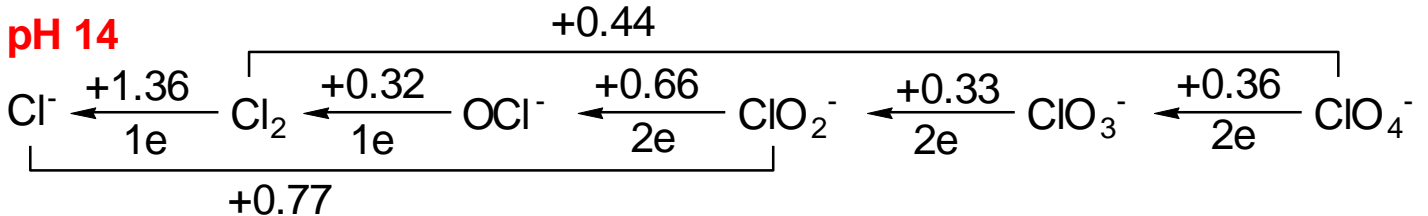
Delokalisation der neg. Ladung im Anion wächst →

Zahl der Resonanzstrukturen wächst →

Trend zur Disproportionierung instabiler Oxidations-

stufen aus **LATIMER Potentialdiagrammen**:

Reduktionspotentiale von Redoxgleichungen unter Beteiligung von OH^- oder H^+ , d.h. von allen Oxoanionen, sind immer **stark pH abhängig** (Nernst-Gl.). **Oxoanionen im Sauren i.a. stärker oxidierend.**



Die EMK bzw. ΔE° und Triebkraft einer chem. Reaktion stehen in folgendem Zusammenhang:

$$\Delta G^\circ = -z F \Delta E^\circ \quad -\Delta G^\circ \sim z \Delta E^\circ$$

z Zahl der übertragenen Elektronen, F Faraday Konst.

Wenn der **linke Wert** (z.B. +1.36) **> rechter Wert**

(+0.32) ist, so neigt die Spezies (Cl_2 bei pH 14) zur **Disproportionierung**, da $\Delta G^\circ = -z F (+1.36 - 0.32) < 0$.

Falls linker < rechter Wert (1.36 < 1.65 bei pH 0), erfolgt **Komproportionierung**, etwa von HOCl und HCl zu Cl_2 .

Bei ΔE° (gesamt) muss die Zahl z der übertragenen El. bei der Mittelwertbildung berücksichtigt werden:

$$5x E^\circ(\text{HClO}_3/\text{Cl}_2) = 2xE^\circ(\text{HClO}_3/\text{HClO}_2) + 2xE^\circ(\text{HClO}_2/\text{HOCl}) + 1xE^\circ(\text{HOCl}/\text{Cl}_2)$$

$$E^\circ(\text{HClO}_3/\text{Cl}_2) = \frac{2 \times 1.21 + 2 \times 1.63 + 1.65}{5} = 1.47 \text{ V} \quad \text{pH 0}$$

Vgl: In ΔG ist die Zahl z übertrag. Elektronen bereits berücksichtigt \longrightarrow **ΔG° Gesamtreaktion** setzt sich **additiv** aus ΔG° von Einzelschritten zusammen.

10 Edelgase: Gruppe 18

He Ne Ar Kr Xe (Rn) radioaktiv kurzlebig

10.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration $1s^2$ bzw. $ns^2 np^6$

Atomare Gase (nahezu ideal), Zunahme der **van der Waals Kräfte** (Sdp.) mit OZ. He besitzt den niedrigsten Kp. aller bekannten Stoffe (2.2 K). Edelgas-Clathrate (Einschluss über v.d.W.-Bdg. in Wirtsgitter, z.B.

Hydrat-Clathrate $(H_2O)_{46}E_8$ (E = Ar, Kr, Xe, CH_4 etc.)

Alle Edelgase besitzen aufgrund der geschlossenen Edelgasschale eine hohe Ionisierungsenergie kontinuierlich abnehmend von He (25 eV) \longrightarrow zu Xe (12 eV).

Ox.stufen 0, +2, +4, +6, +8,

Chemie quasi ausschließlich auf Xe beschränkt, da dessen Ionisierungsenergie von EA der elektronegativsten Elemente F, O, N und sogar C (Xe^{+2}) aufgebracht werden kann (Ausnahme: KrF_2).

Vorkommen:

Ar 0.93 Vol.% der Luft (häufigstes Edelgas)

He bis 8% in Erdgas

Rest durch frakt. Dest. von flüssiger Luft (Spuren)

Verwendung:

Lichttechnik:

Gasentladungslampen mit Edelgasfüllung dienen als Lichtreklame (Ne rot, Ar rot, Kr gelbgrün, Xe violett)
EXP. Weiterentwicklung zu Leuchtstoffröhren.

Xe-Hochdrucklampe (100 bar) Hochspannungslichtbogen Tageslicht-ähnliches Flutlicht.

Kr-Füllgas (4 bar) in Halogenlampen, neben Spuren von Iod (höhere Temp. des Wolframfadens, höhere Lichtausbeute).

Schweißtechnik: Ar-Schutzgas

He als **Kühlmittel** für Supraleiter (NMR etc.)

He als **Ballon-Füllung** (sicherer Ersatz für H₂)

He / O₂ Gemisch als Atemgas für Taucher (He löst sich nicht so gut in Blut wie N₂).

EXP: Donald-Duck-Effekt:

Schallgeschw. $c = v$ (Frequenz) $\times \lambda$ (Wellenlänge)

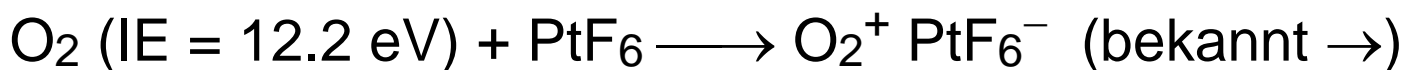
330 m/s in Luft	variable	konstant
965 m/s in He	1 1/2 Oktaven	vorgegeben
konstant	höher	Stimmbänder

10.2 Xenonfluoride, -oxofluoride, -oxide

Historisches:

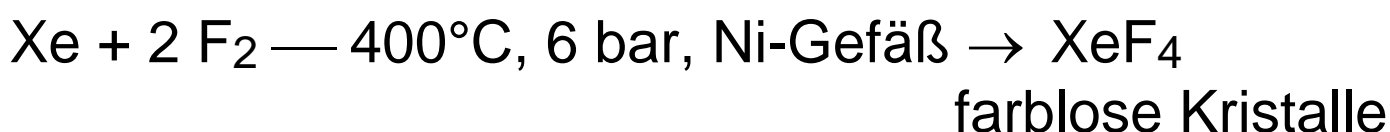
"Edelgase leiden an closed-shell Syndrom" → unreaktiv. Paradigmenwechsel 1962:

Bartlett (3'62, CAN)

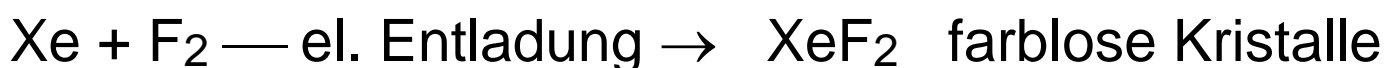


"Xe⁺ PtF₆⁻" entpuppt sich später als Gemisch von
XeF⁺ PtF₆⁻, Xe₂F₃⁺ PtF₆⁻, XeF⁺ Pt₂F₁₁⁻

Claasen, Malm, Seeung (8'62, USA)



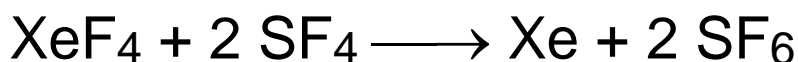
Hoppe (10'62, DE)



Edelgase (Xe) reagieren nur mit einem Element (Fluor) direkt (oder mit hochreaktiven Metallfluoriden).



Oxidationsmittel wegen Reversibilität:



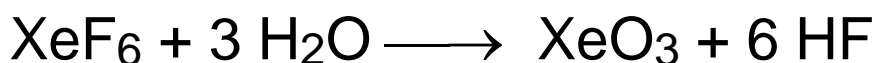
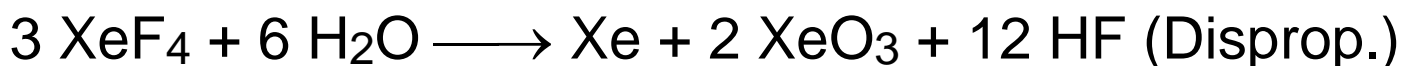
Kationische Xe-Verbindungen mit Lewis-Säuren:



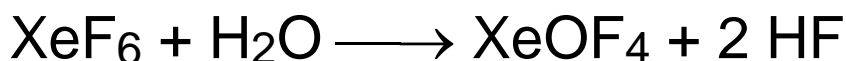
Anionische Xenate mit Lewis-Basen, z.B. F^-



XeO_3 über Hydrolyse von XeF_4 und XeF_6



partielle Hydrolyse liefert Oxofluoride



XeO_3 explosiv (vgl. Chloroxide)

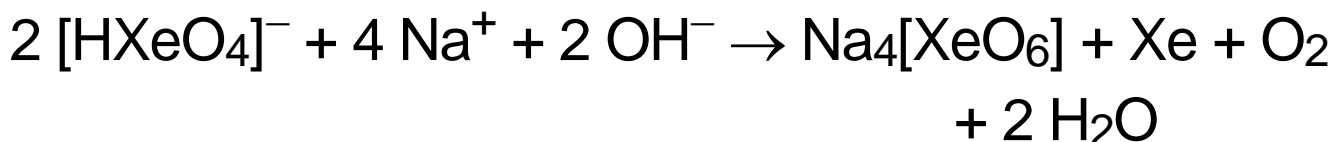


10.3 Xenonoxosäuren und ihre Salze

XeO_3 ist Anhydrid der Xenon(VI)säure

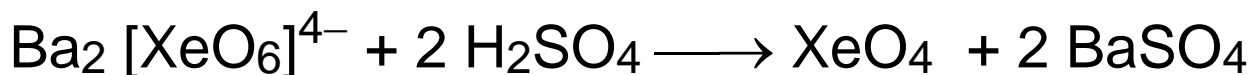


In stark alkalischer Lösung Disproportionierung von Xenat(VI) zu ortho-Perxenaten(VIII):



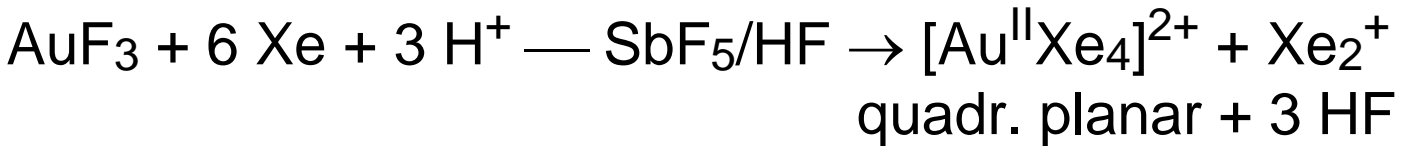
XeO_4 ist Anhydrid der in freier Form instabilen

Perxenonsäure " H_4XeO_6 "

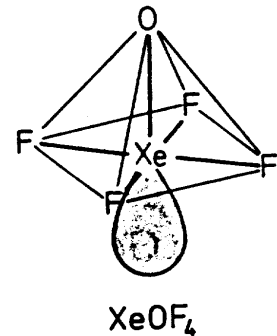
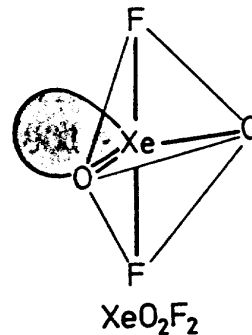
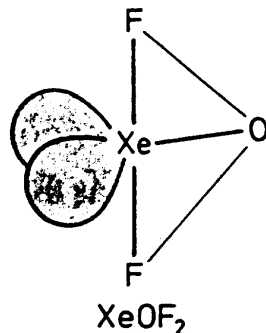
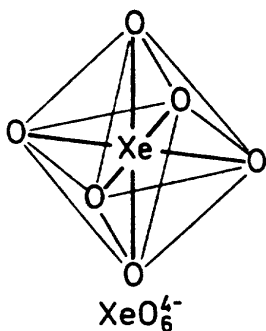
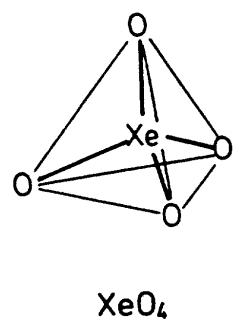
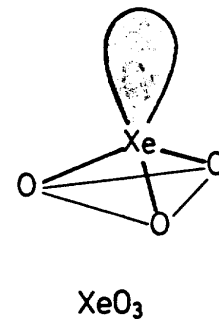
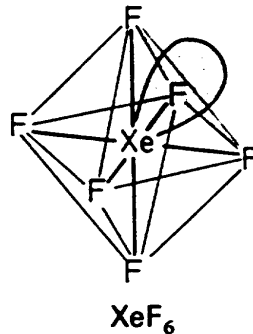
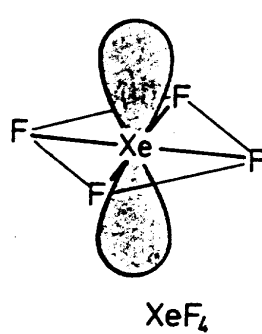
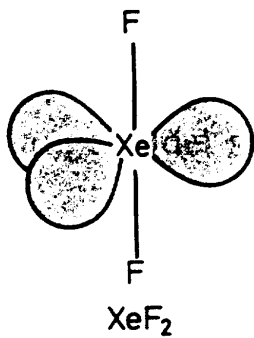


Xenon kann als Komplexligand dienen

(nur falls in Supersäuren mit extrem schwach basischen Gegenionen SbF_6^- / $\text{Sb}_2\text{F}_{11}^-$ gearbeitet wird !).
Seppelt (DE, 2000)



10.4 Xenonverbindungen: Strukturen (VSEPR)



XeF_2 isovalenzelektronisch zu I_3^- (gleiche Struktur)

XeF_4 isovalenzelektronisch zu BrF_4^- (gleiche Struktur)

XeOF_2 isovalenzelektronisch zu BrF_3 (gleiche Struktur)

XeO_2F_2 isovalenzelektronisch zu SF_4 (gleiche Struktur)