

## 7. Pentele: Gruppe 15

N P As Sb Bi

### 7.1 Gruppentrends (vertikal)

Elektronenkonfiguration  $ns^2 np^3$

Halbbesetzung → 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	$BiO^+$

⇒ Salzcharakter der Halogenide/-oxide wächst ⇒

⇒ ⇒ Stabilität von E(-3) und E(+5) sinkt ⇒ ⇒

$P_4O_6$  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):  
 $N\ 3.1 > Cl\ 2.8 \rightarrow 3.$  Stelle nach F und O.

- **Stabile  $p_\pi$ - $p_\pi$  Bindungen:** isoeel.  $\text{IC}\equiv\text{NI}^-$   $\text{IN}\equiv\text{NI}$   $\text{IN}\equiv\text{OI}^+$   
 P(+3) ebenfalls  $p_\pi$ - $p_\pi$  Bindungen mit C und N  
 E(+5)  $\text{P}=\text{O}$ ,  $\text{As}=\text{O}$  ( $p_\pi$ - $d_\pi$  bzw. negat. Hyperkonjug.)

## 7.2 Stickstoff

$\text{N}_2$  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.  $\text{N}_2$  77 K (-196°C)    Kp.  $\text{O}_2$  90 K (-183°C)

**Gewinnung chemisch:** (reinst ohne Edelgase)

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

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

**$\text{N}_2$  ist reaktionsträge** wegen

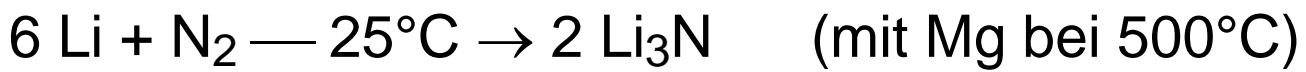
$\Delta H^\circ(\text{N}\equiv\text{N}) +945 \text{ kJ/mol}$

großem HOMO-LUMO Gap (MO-Schema)

fehlendem Dipolmoment / Polarisierbarkeit

## Reaktionen von 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 <sub>3</sub> N, Ca <sub>3</sub> N <sub>2</sub>	BN, Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> , P <sub>3</sub> N <sub>5</sub>	W <sub>2</sub> N, TaN, TiN
ΔEN groß	ΔEN klein	N auf
Hydrolyse zu NH <sub>3</sub>	Raumgitter, hart, hydrolysestabil	Zwischengitterplätzen
	S <sub>4</sub> N <sub>4</sub> , I <sub>3</sub> N molekular, explosiv hydrolyseaktiv	(Oktaederlücken), inert, hart, oft unstöchiometrisch

**B** Endotherme Reaktion mit O<sub>2</sub> zu NO (hohe Temp.)

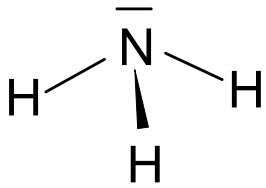
**C** Exotherme Reaktion mit H<sub>2</sub> zu NH<sub>3</sub> (Haber-Bosch)

**D** Biologische N<sub>2</sub>-Fixierung und Assimilation

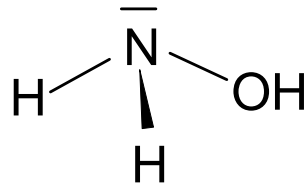
(Reduktion) zu NH<sub>3</sub>: Knöllchen-Bakterien in

Leguminosen enthalten Enzym Nitrogenase (aktives 7 Fe + 1 Mo Zentrum).

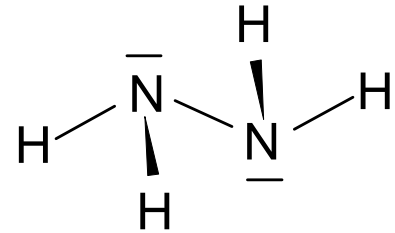
## 7.2.1 Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen



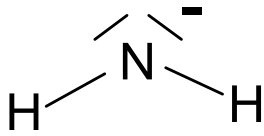
Ammoniak (Azan)



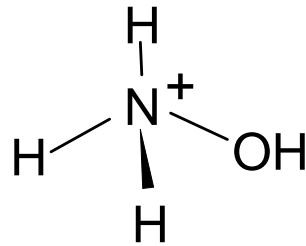
Hydroxylamin



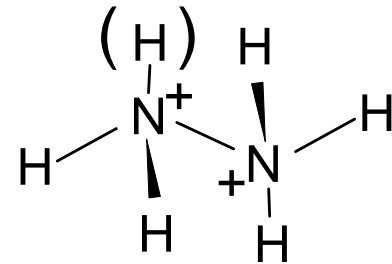
Hydrazin (Diazan)



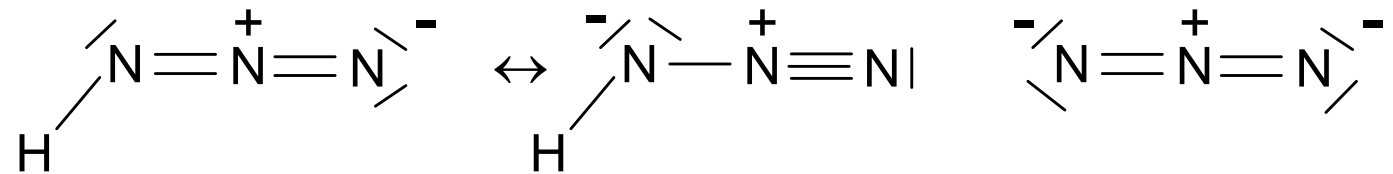
Amid-Ion



Hydroxylammonium-

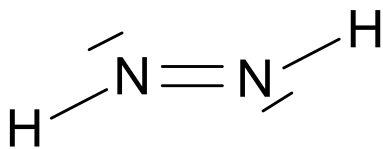


Hydrazinium-Ion

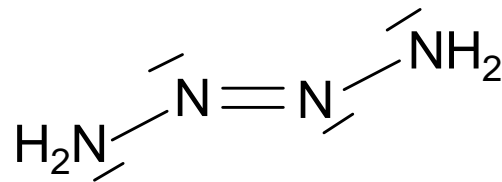


Stickstoffwasserstoffsäure

Azid-Ion



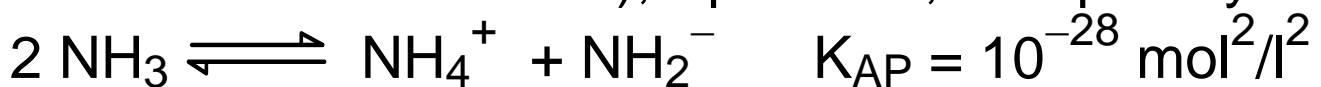
cis/trans-Diazen (Diimin)



cis/trans-Tetrazen

### Ammoniak NH<sub>3</sub>:

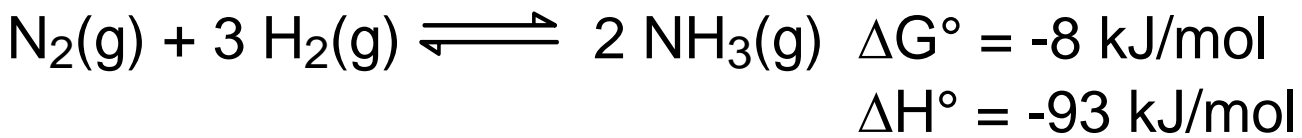
Dipol 1.5 Debye (basisches Lösungsmittel, Na, Ca → solvatisierte Elektronen), Kp. -33°C, Autoprotolyse:



**EXP:** Springbrunnen, 1 Liter H<sub>2</sub>O löst 800 Liter NH<sub>3</sub>(g)

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

## Haber-Bosch-Verfahren: Ammonaksynthese (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** ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  + Promotoren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ) —  $\text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^{\text{akt}}$  geträgert.

**Problem:** Kat. arbeitet erst bei hohen Temperaturen.

- Der Katalysator verschiebt das Gl.gew. **nicht**, er mindert die hohe Aktivierungsenergie der Spaltung von  $\text{H}_2$  und  $\text{N}_2$  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:**  $\text{H}_2$  aus Erdgas +  $\text{H}_2\text{O}$ , CO komplett Abtrennen über Konvertierung zu  $\text{CO}_2$  + Wäsche mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (CO würde mit  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  zu  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  reagieren).

$\text{N}_2$  aus Rektifikation von Luft,

**Bedeutung / Verwendung: 100 Mio Jato weltweit**

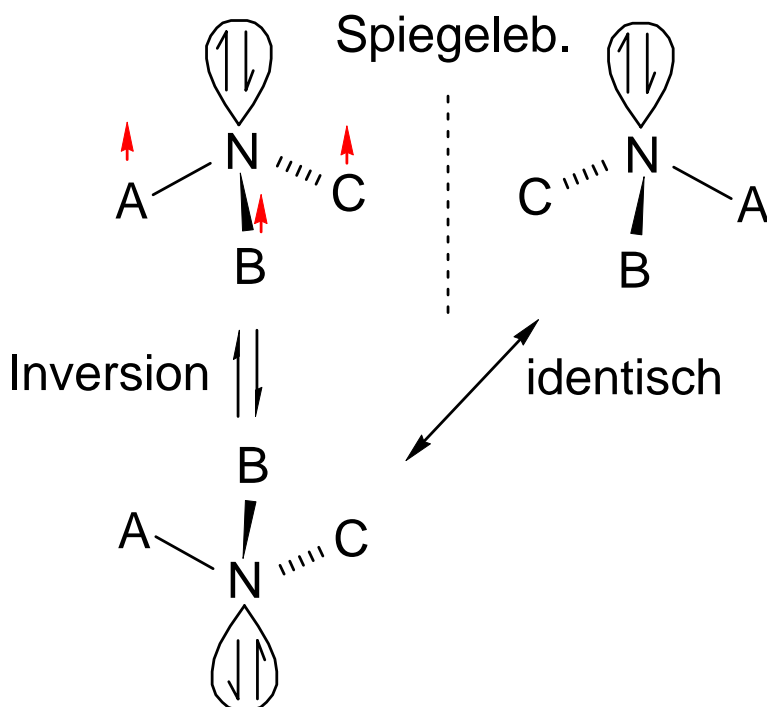
80% Düngemittel  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ,  
Rest:  $\text{HNO}_3$ , Sprengstoffe, organ. Amine, Polymere  
(Polyamide, Polyurethane etc.), Hydrazin,  
Azofarbstoffe.

$\text{NH}_3$  amphoter, wasserähnlich, Salze hydrolysieren:



$\text{NH}_4^+$  vom Ionenradius und Hydratationswärme  
zwischen  $\text{K}^+$  und  $\text{Rb}^+$  angesiedelt.

**Regenschirm-Umklapp-Mechanismus:**

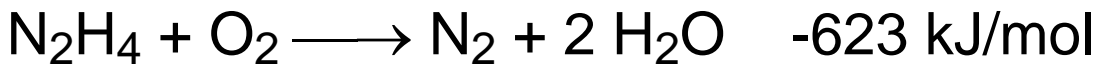


Inversionsschwingung  
von Ammoniak  $10^{10}$   
 $\text{sec}^{-1}$  und asym. organ.  
Amine: Inversion N  
durch A,B,C-Ebene  
verhindert die  
Isolierung optischer  
Antipoden (rasche  
**Racemisierung** von  
Azanen im Gegensatz  
zu asym. Phosphanen  
und Alkanen).

## Hydrazin $\text{N}_2\text{H}_4$ :

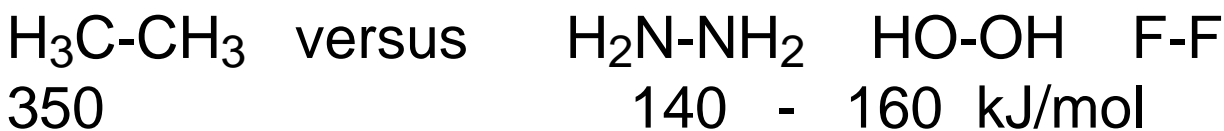
endotherme Verbindung  $\Delta H_f^\circ(\text{l}) = +50 \text{ kJ/mol}$   
(Zerfall in Elemente)

Verwendung als Raketentreibstoff (+ $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ),  
Korrosionsinhibitor für Kesselwasser (bindet  $\text{O}_2$ )

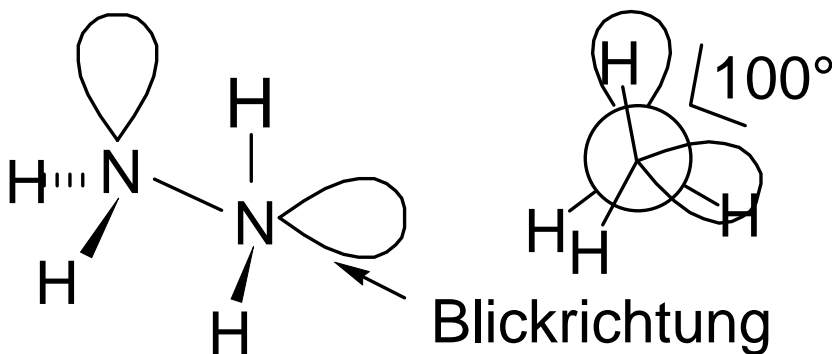


Problem: cancerogen.

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



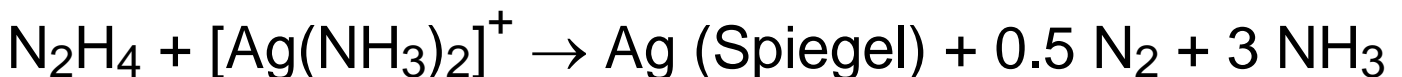
Stabile **gauche-Konformation** der lone-pairs (nehmen  
einen Winkel von  $100^\circ$  ein  $\rightarrow$  Newman-Projektion):



**Schwächere Base als Ammoniak** ( $\text{pK}_B = 4.8$ ):

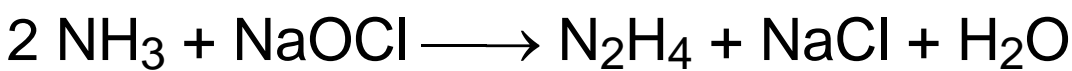
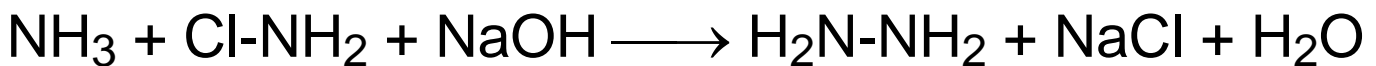
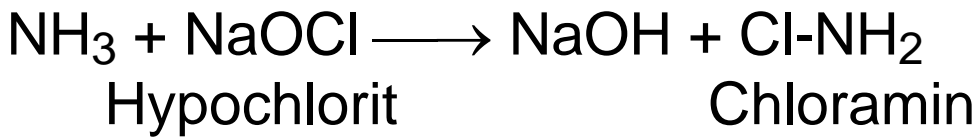


**Reduktionsmittel:**

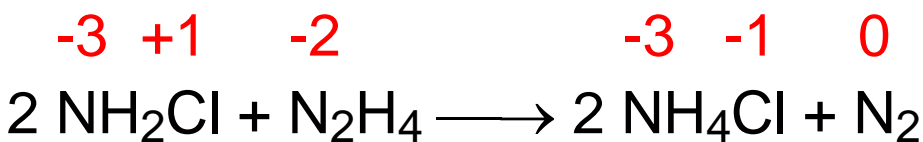


**Technische Gewinnung** von  $N_2H_4$  d. Oxidation v.  $NH_3$   
(20.000 jato westl. Staaten):

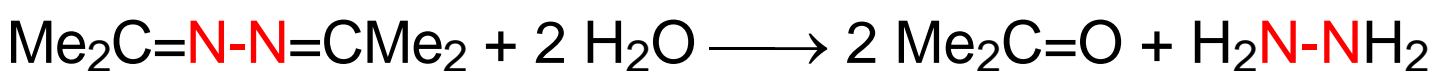
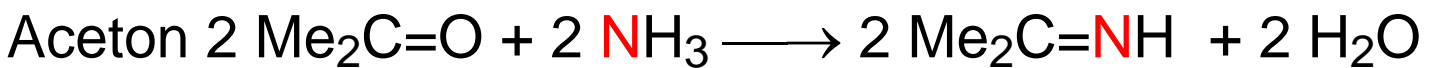
**Raschig-Verfahren:**



**Problem: Nebenreaktion katal. d. Schwermetallionen**



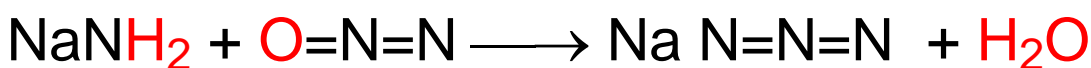
**BAYER-Verfahren über Acetonimin → Acetonazin:**



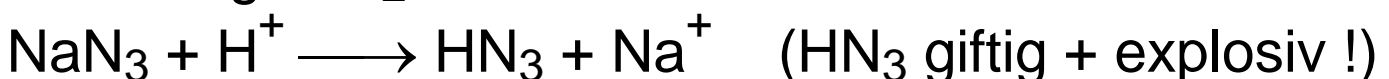
**BASF-Verfahren ( $H_2O_2$  als Oxidans, State of the Art):**



**Stickstoffwasserstoffsäure  $HN_3$ :**



Lachgas  $N_2O$  Natriumazid





Pseudohalogenid  $\text{N}_3^-$ : Ähnlichkeit zu Chlorid  
je kovalenter Azide, desto brisanter

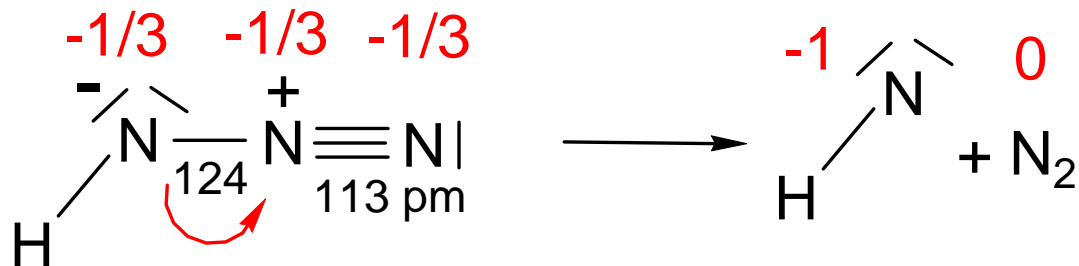


Ionische Azide relativ stabil ( $\rightarrow$  Airbag)

$\text{HN}_3$  Prototyp einer metastabilen Verbindung:



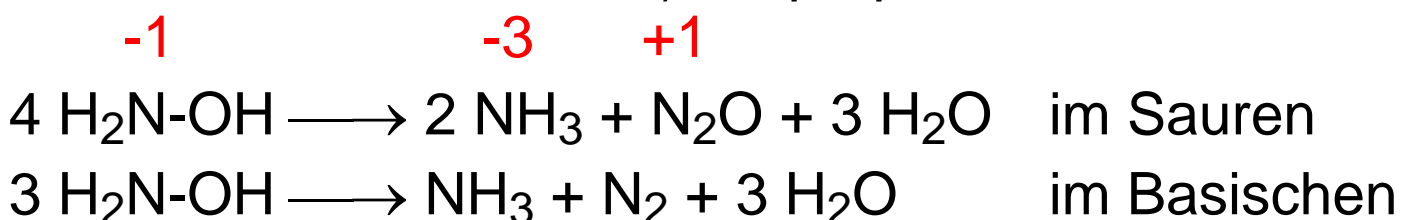
Gewichtige Resonanzform:



$\text{N}_2$  Absp. vorgezeichnet      6 VE Nitren

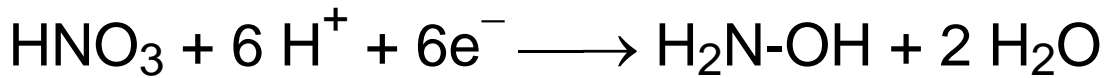
## Hydroxylamin $\text{H}_2\text{N-OH}$

farblose Kristalle, Fp.  $32^\circ\text{C}$ , stärkeres Red.mittel als Hydrazin,  $\text{pK}_\text{B}$  8.2 (weniger basisch als  $\text{NH}_3$ , da induktiver Effekt von  $-\text{OH}$ ), disproportioniert leicht:

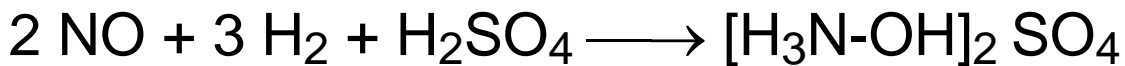


Technische Darstellung (600.000 t/a):

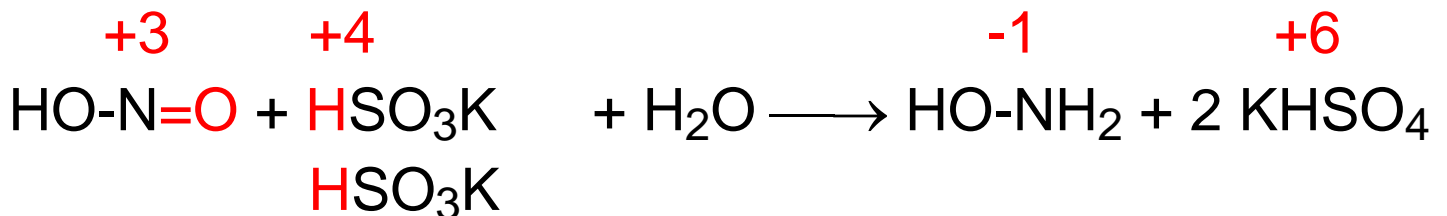
Kathodische Reduktion von Nitrat:



Reduktion von NO durch H<sub>2</sub> /Pt,Pd Kat. in verd. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



Reduktion von Nitrit mit Hydrogensulfit:



Hydroxylamin-disulfonat Intermediat HO-N(SO<sub>3</sub>K)<sub>2</sub>

Verwendung:

Caprolacton-Synthese  $\longrightarrow$  Polyamide

## Diazen HN=NH

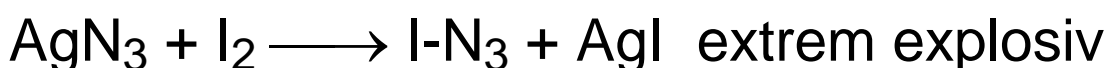
metastabil bei -180°C, Oxidation von Hydrazin, z.B.



org. Derivat PhN=NPh stabil, auch gelb.

## 7.2.2 Stickstoff-Halogen-Verbindungen

**Chlorazid Cl-N<sub>3</sub>, Bromazid Br-N<sub>3</sub>, Iodazid I-N<sub>3</sub>** (s.o.)





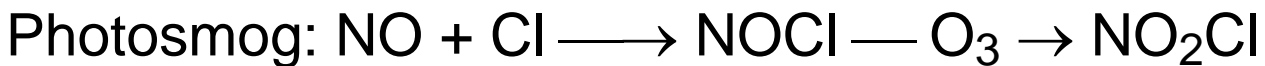
## NOCl Nitrosylchlorid

Säurechlorid der Salpetrigen Säure, liefert Nitrosyl-Kation  $\text{NO}^+$ , Bestandteil von Königswasser:



## NO<sub>2</sub>Cl Nitrylchlorid

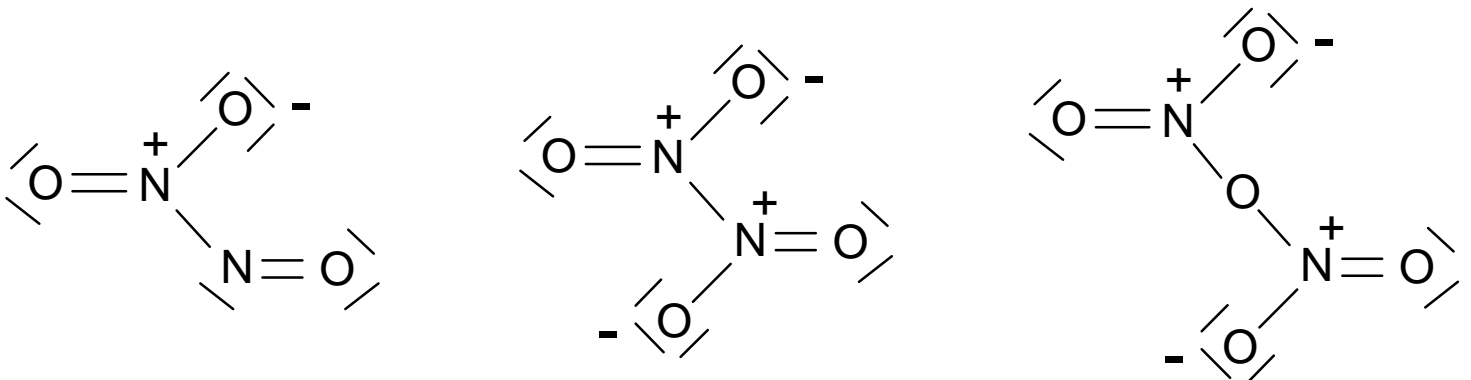
Säurechlorid der Salpetersäure, liefert Nitryl-Kation  $\text{NO}_2^+$  (OC: "Nitroniumion" z. Nitrierung von Aromaten).



## 7.2.3 Stickstoffoxide

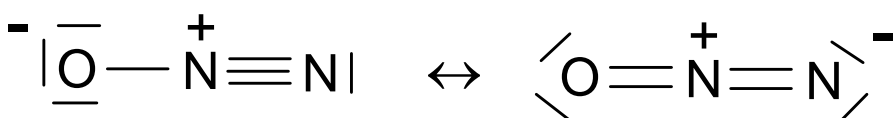


alle endotherm und metastabil



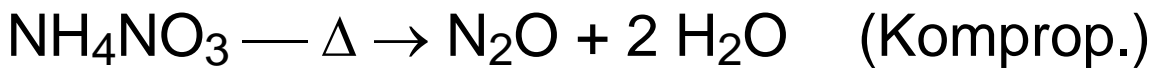
## 7.4.1 N<sub>2</sub>O Distickstoffmonoxid

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



$\text{N}_2\text{O}$  isoel. zu  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_2^+$ ,  $\text{OCN}^-$ ,  $\text{N}_3^-$  etc.

Thermische Zersetzung von Ammoniumnitrat  
(Sicherheitssprengstoff, Dünger):



$\text{N}_2\text{O}$  unterhält die Verbrennung,  
mit  $\text{O}_2$  gemischt: Narkosemittel.

### 7.4.2 NO Stickstoffmonoxid

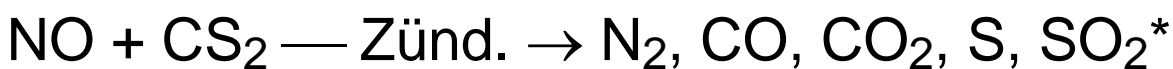
farblos, Radikal (11 VE), wegen ähnlicher EN von O  
bzw. N gilt das MO-Schema von  $\text{O}_2$  bzw.  $\text{N}_2$ .



NO ist Reduktionsmittel: NO - Oxidation mit  $\text{NO}_2$  oder  
Chlor zum Nitrosyl-Kation  $\text{NO}^+$  (isoel. zu CO,  $\text{N}_2$ ).



NO ist Oxidationsmittel **EXP**



### Darstellung von NO:

**Luftverbrennung** (Nebenreakt. in Verbrennungs-  
motoren und Turbinen von Düsenflugzeugen):

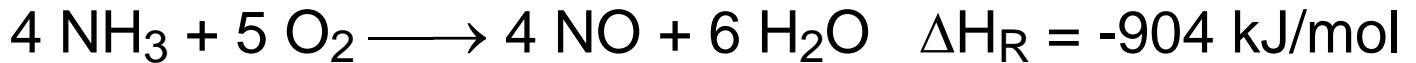


3000°C: 5.3 % NO, Lichtbogen  $\longrightarrow$  abschrecken.

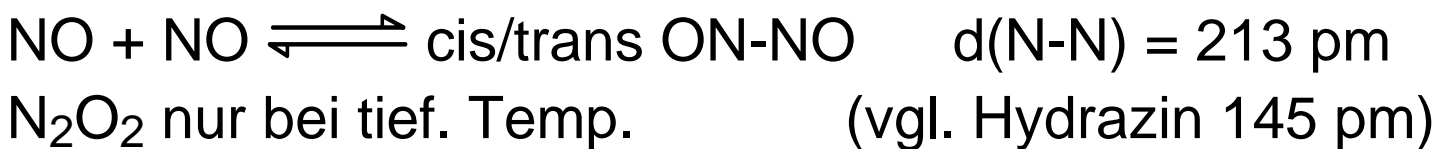
**Katalytische Ammoniak-Verbrennung (Ostwald-Verf.):**  
ohne Katalysator:



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



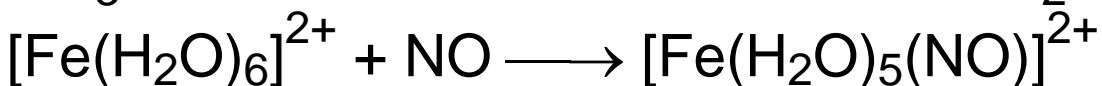
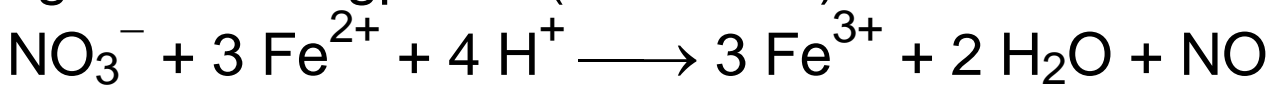
**Reaktionen:**



**NO als Komplexligand:**



vgl. auch Ringprobe (Nachweis)

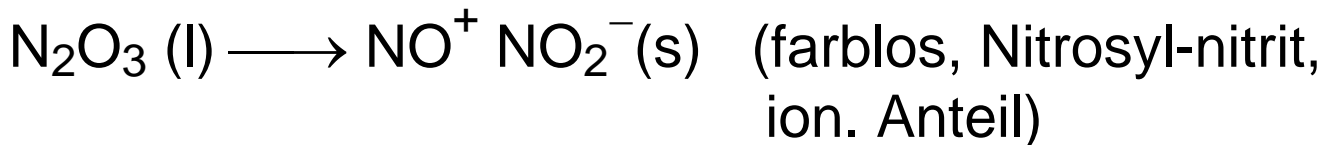
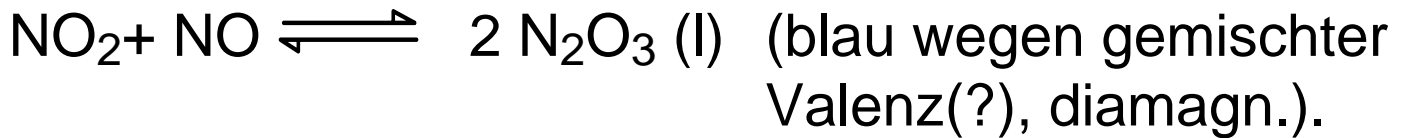
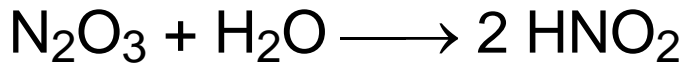


**NO als Botenstoff** in Nervenzellen (Neurotransmitter)

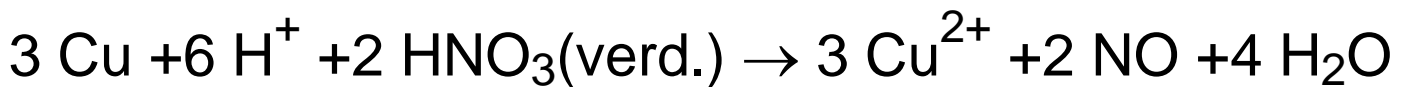
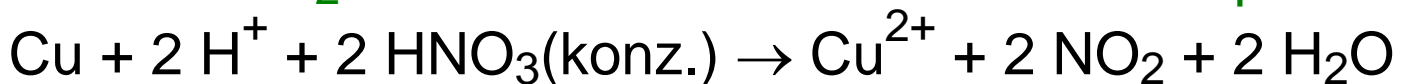
**NO als Gefäßmuskelrelaxans** (Blutgefäß-Erweiterung durch Nitroglycerin-Gabe bei Herzinfarkt).

### 7.4.3 N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Distickstofftrioxid

Anhydrid der Salpetrigen Säure:



NO und NO<sub>2</sub> durch Reduktion von Nitrat mit Kupfer:



### 7.4.4 NO<sub>2</sub> Stickstoffdioxid

Radikal, braunes Gas / farblose, diamag. Flüssigkeit



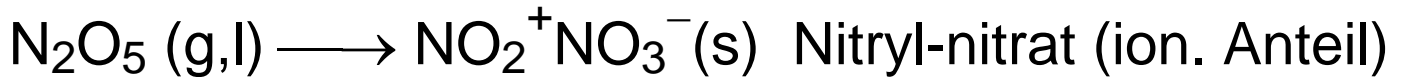
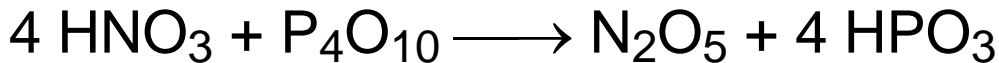
Zers. von Schwermetallnitrat



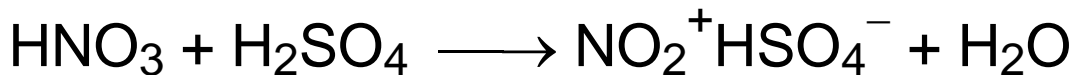
gemischtes Anhydrid disprop. zu Nitrit und Nitrat im Basischen.

## 7.4.5 N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Distickstoffpentoxid

Anhydrid der Salpetersäure



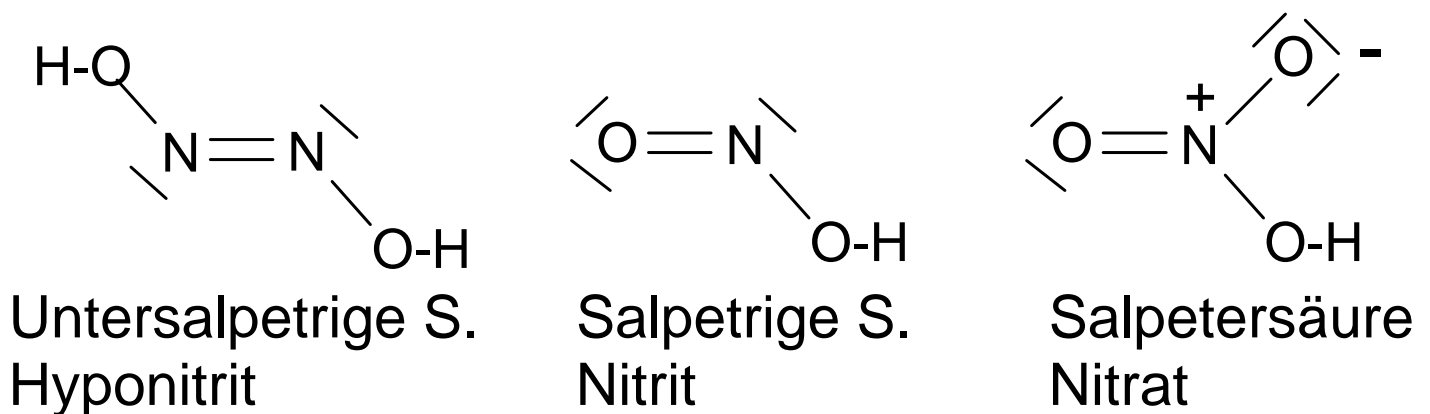
"Nitriersäure" in der Aromatenchemie:



**EXP:** Nitrate ("Salpeter" 75% KNO<sub>3</sub> + 15% C + 10% S in Schwarzpulver) bzw. konz. HNO<sub>3</sub> als Sauerstoff-Lieferanten:



## 7.2.4 Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

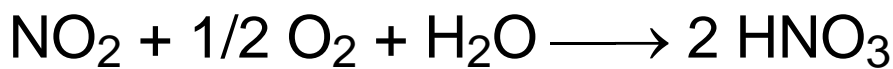
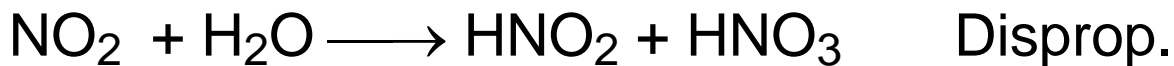


## 7.5.1 HNO<sub>3</sub> Salpetersäure:

Technische Gewinnung 30 Mio t/a

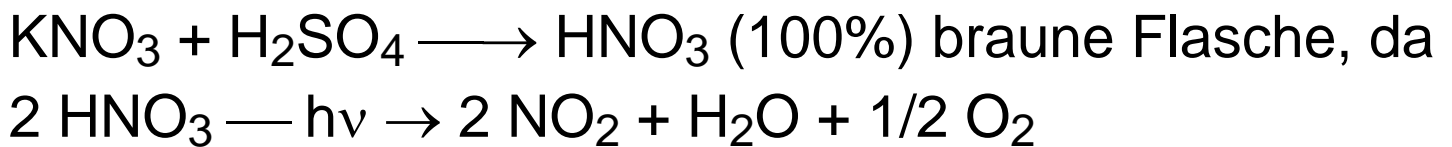
über NH<sub>3</sub> (Haber-Bosch) → NO (Ostwald)





Destillation: **Azeotrop 69% HNO<sub>3</sub> (Kp. 122°C).**

Weitere Konzentration nur durch chem. Reaktion:



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



Al, Cr, Fe lösen sich in verd. HNO<sub>3</sub> unter

Wasserstoffentwicklung, in konz. HNO<sub>3</sub> dagegen nicht wegen Passivierung (vgl. aber edles Metall Cu!).

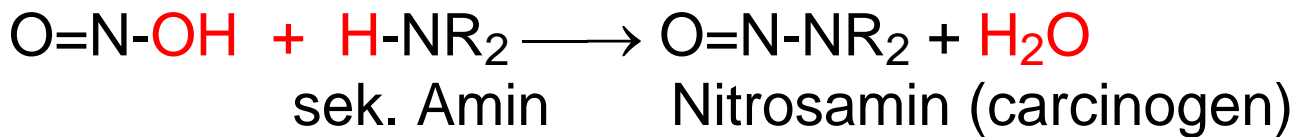
### 7.5.2 HNO<sub>2</sub> Salpetrige Säure

Nitrit durch Reduktion von Nitrat mit Fe<sup>2+</sup> / H<sup>+</sup> (s.o.) oder Zn / H<sup>+</sup>.

NO<sub>3</sub><sup>-</sup> (Nitrat-Dünger Gülle, Nitrat-belastetes

Grundwasser) + 2 H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → mikrobielle

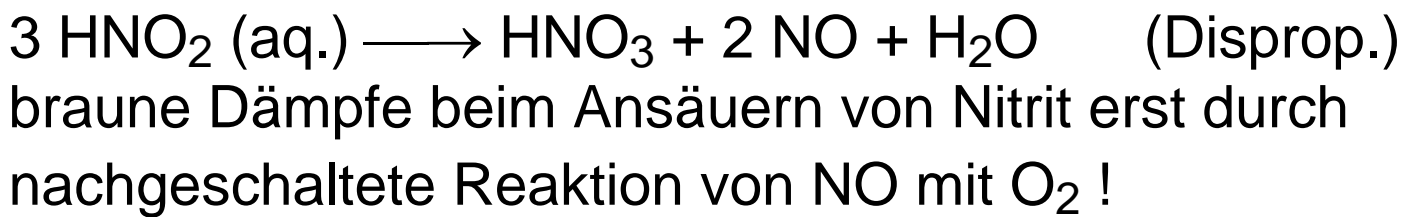
Reduktion zu Nitrit (NO<sup>+</sup> Quelle), Pökelsalz NaNO<sub>2</sub>:



Nitrit durch Zersetzung von Alkalinitrat:



**HNO<sub>2</sub> instabil in wässriger Lösung:**



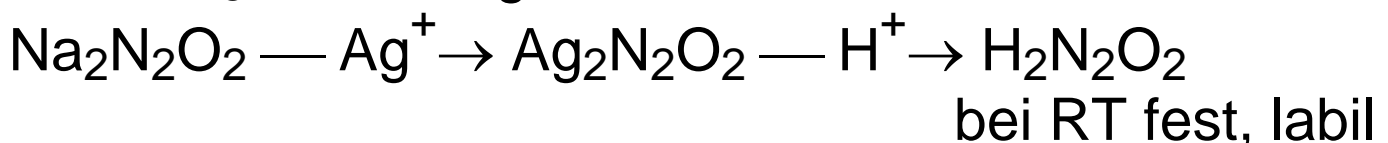
**HNO<sub>2</sub> instabil in Gasphase:**



**Bindungsisomerie** des Nitrit-Komplexliganden:

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

### 7.5.3 H<sub>2</sub>N<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Hyposalpetrige Säure



## 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,  $\rightarrow$  Fluorid  
in Zahncreme)

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

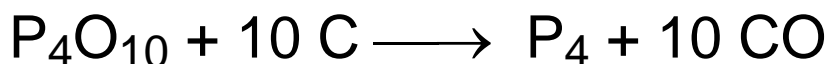
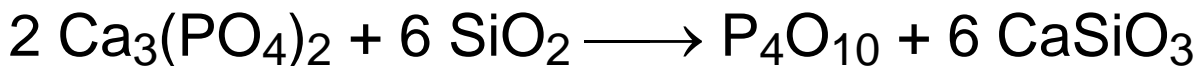
**Lebenswichtig:** Phosphat in Knochen, Zähnen,  
Nucleinsäuren (DNA, RNA), physio-  
log. Energieträger (ATP, ADP).

**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:



$\text{P}_4$  destilliert ab und wird unter Wasser gesammelt.

## 4 Modifikationen:

Thermodynam. Stabilität:

weiß < rot < violett < schwarz

Reaktivität:

weiß > rot > violett > schwarz

## Weißer Phosphor:

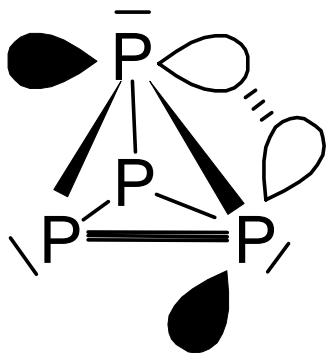
Nichtmetall, Molekülstruktur P<sub>4</sub> Tetraeder,

Fp. 44°C, Kp. 280°C, löslich in CS<sub>2</sub>.

P<sub>4</sub> sehr reaktiv:

P<sub>4</sub> selbstentzündlich an Luft (**EXP**)

P<sub>4</sub> brennt unter Wasser in Gegenwart von O<sub>2</sub> (**EXP**)



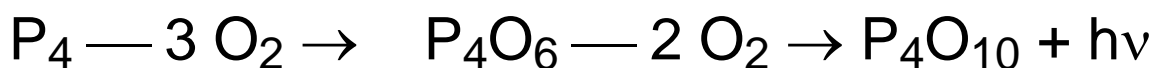
60° Bindungswinkel spiegelt nicht die 90° p-Orbital-Orientierung wider → gebogene Bindungen, wenig Überlappungsintegral, Käfigspannung, → leichter P-P Bindungsbruch → polymere Modifikationen

P<sub>4</sub> sehr giftig: 0.1 g oral tödlich

Gegengift: CuSO<sub>4</sub> → Cu<sub>3</sub>P (stab. Phosphid).

Forensischer Nachweis von P<sub>4</sub> im Mageninhalt durch

**Mitcherlich-Pobe (EXP):**



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

### Roter Phosphor:

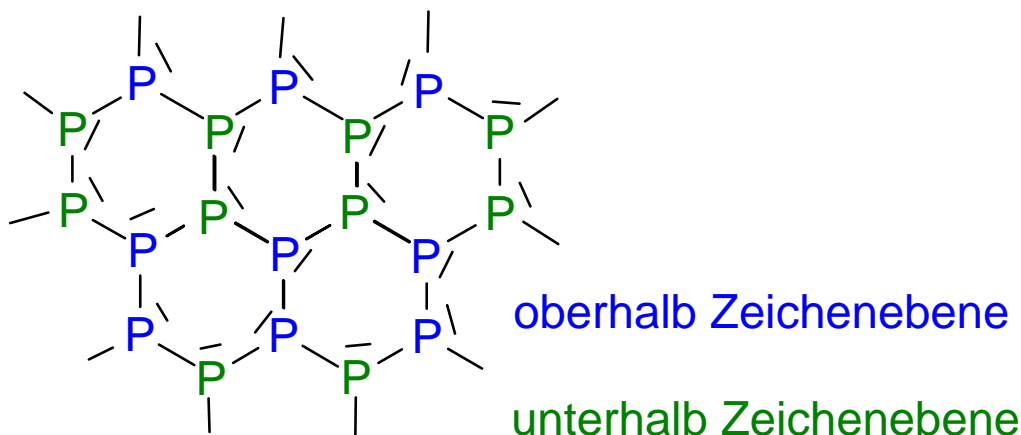
ungiftig, viel weniger reaktiv, amorph, beim Erhitzen von  $P_4$  auf 200-400°C.

### Violetter (Hittorf'scher) Phosphor:

beim Erhitzen von rotem Phosphor auf 550°C, Röhrenschichten

### Schwarzer Phosphor:

**Halbleiter**, schwarz schuppig, thermodyn. stabilste und dichtest gepackte Modifikation, doch nur langsame Umwandlung von  $P_4$  oder rotem Phosphor bei 200°C / 12 kbar.

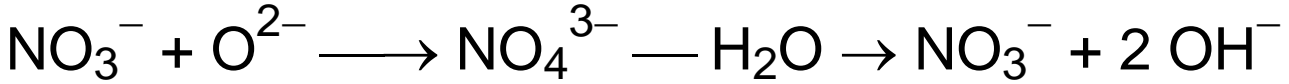


### Dramatische Unterschiede zu Stickstoff:

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

Polyphosphate (keine Polynitrate)

*ortho*-Nitrat  $\text{NO}_4^{3-}$  (4 N-O Einfachbdg., nur im Festkörper stabil:

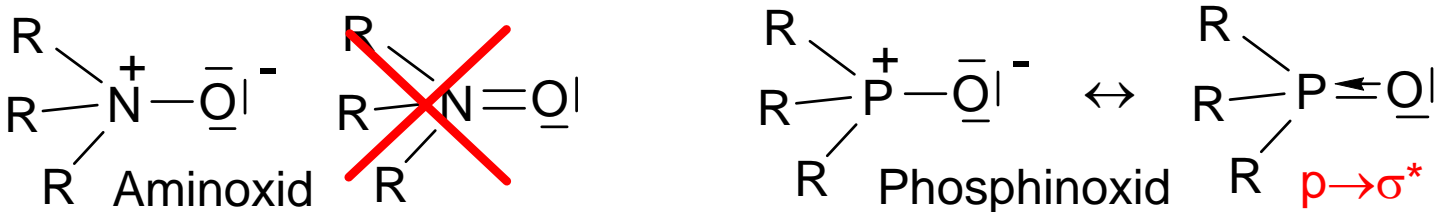


**Hypervalente Verbindungen von P, As, Sb, Bi:**  
**> 8 VE, KZ > 4.**

**Bindungsverhältnisse** hypervalenter Verbindungen:

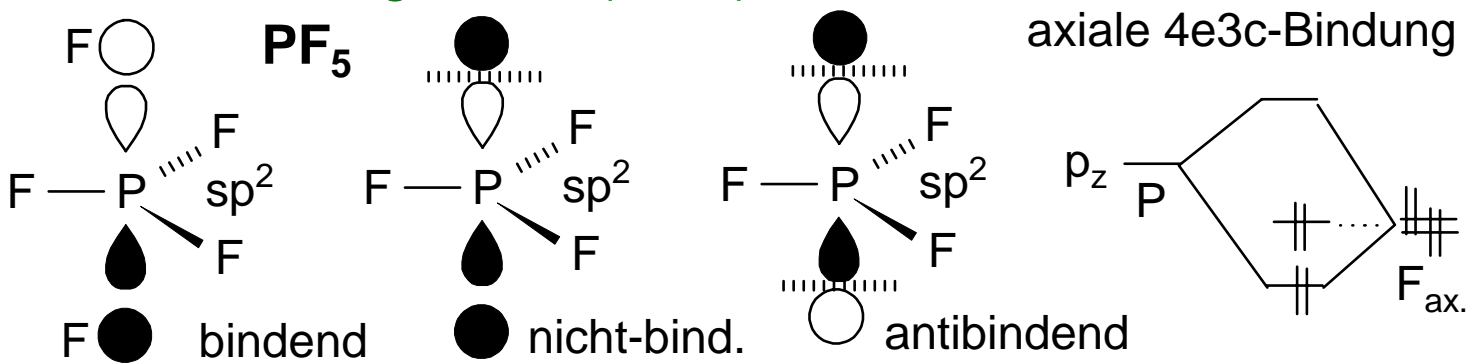
a) evtl. **d-Orb.-Beteiligung** ( $\text{dsp}^3$ -,  $\text{d}^2\text{sp}^3$ -Hybridisierung)

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



c)  $\text{PF}_5$  ohne d-Orbitalbeteiligung:

**4e3c-Bindung F-P-F (axial)**



## 7.3.1 Phosphor-Wasserstoff-Verbindungen

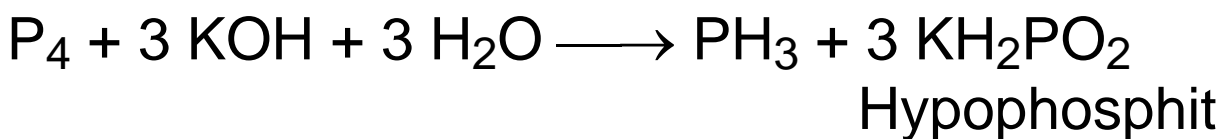
Phosphin  $\text{PH}_3$  (sehr giftig, knoblauchart. Geruch)

Diphosphin  $\text{P}_2\text{H}_4$  (selbstentzündlich an Luft)

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

### Darstellung und Reaktionen:

Disprop. von  $\text{P}_4$ :

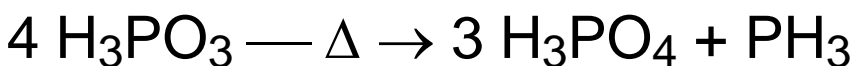
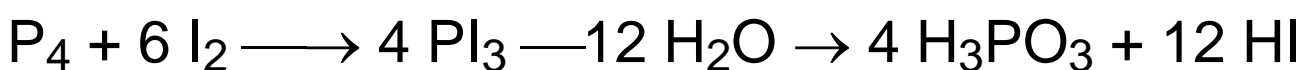


Weitere Disprop. von Hypophosphit zu Phosphit und schließlich Phosphat und  $\text{PH}_3$ .

Synthese und **Hydrolyse von Calciumphosphid**:



**Phosphoniumiodid** über Disprop. v. Phosphoriger Sre.

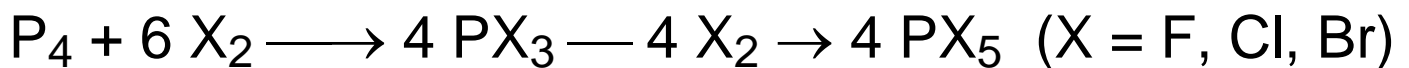


### Trends bei $\text{EH}_3$ (E = N, P, As, Sb, Bi)

- Homolytische Stabilität E-H nimmt ab  $\longrightarrow$
- Basizität nimmt ab  $\longrightarrow \text{PH}_4^+$  saurer als  $\text{NH}_4^+$
- Acidität E-H nimmt zu  $\longrightarrow$
- Reduzierende Wirkung nimmt zu  $\longrightarrow$

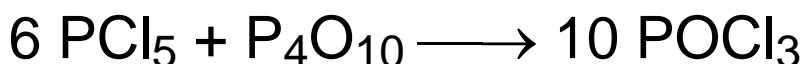
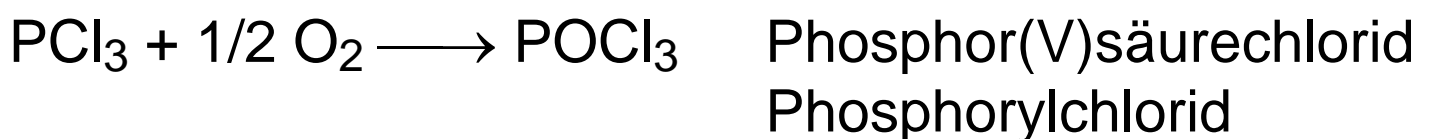
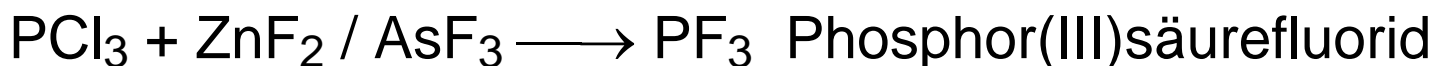
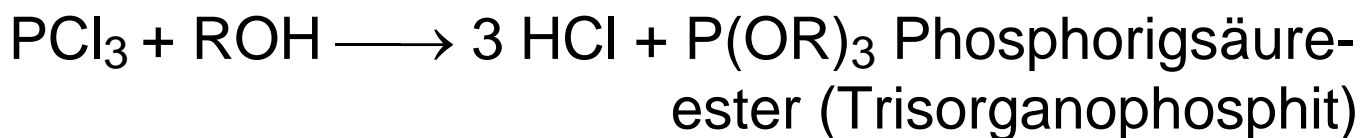
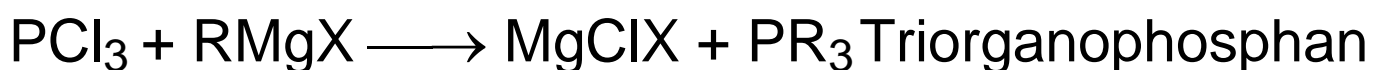
- Energetische s-p-Separierung nimmt zu  $\longrightarrow$  d.h. Hybridisierung unter s-Beteiligung zunehmend ungünstiger  $\longrightarrow$  inertes s-Elektronenpaar
- Abnahme der Hybridisierungstendenz  $\longrightarrow$  bewirkt Annäherung des H-E-H Winkels an  $90^\circ$  (p-Orbitale)  
 $\text{NH}_3$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

### 7.3.2 Phosphor-Halogen-Verbindungen



#### Reaktionen von $\text{PCl}_3$ Phosphor(III)säurechlorid (Phosphorigsäurechlorid):

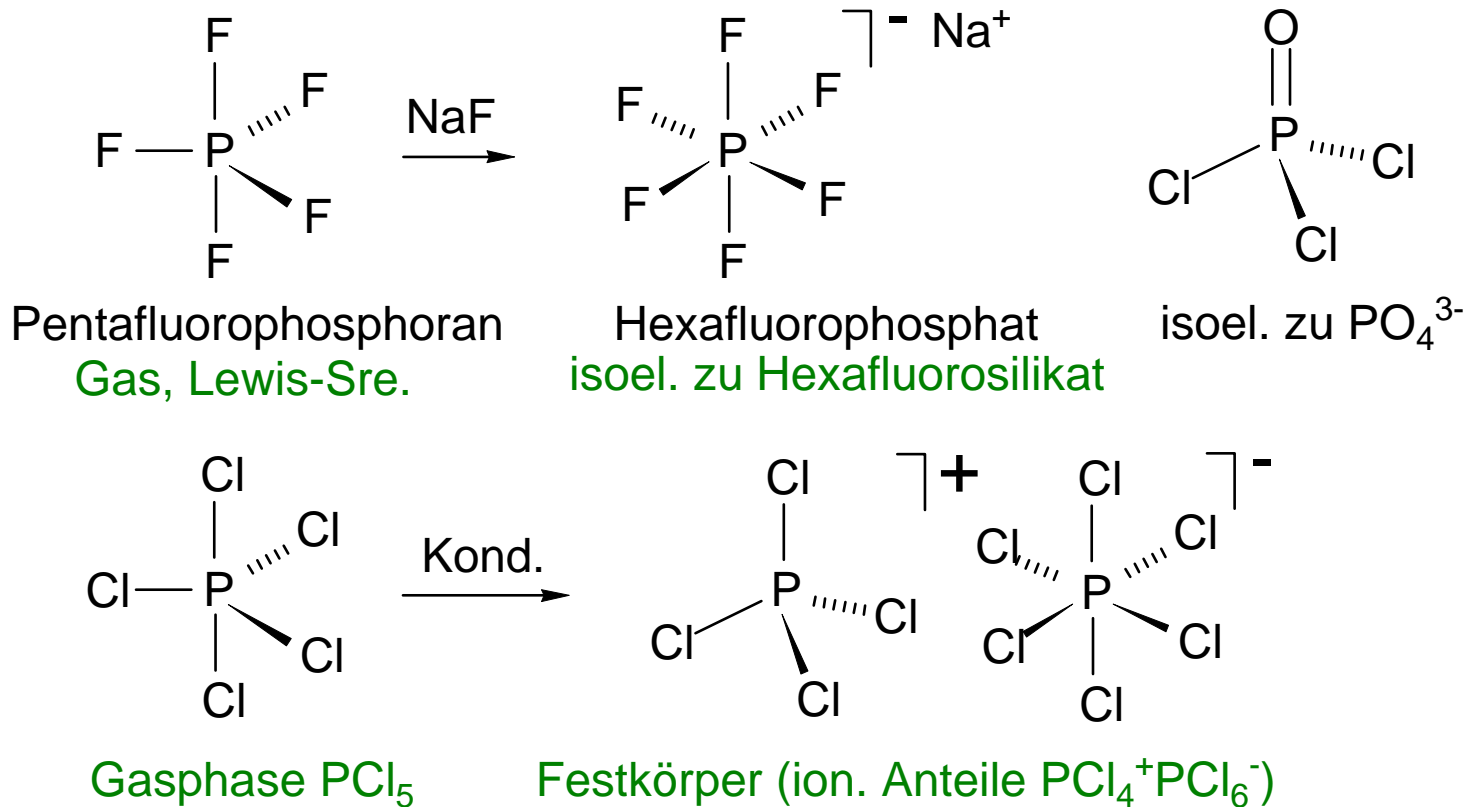
Kovalente Flüssigkeit, protolysierbar, oxidierbar





$\text{PF}_3$ ,  $\text{P(OR)}_3$  und  $\text{PR}_3$  sind hervorragende Komplexliganden (Elektronenpaardonatoren).

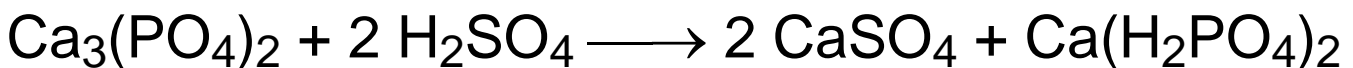
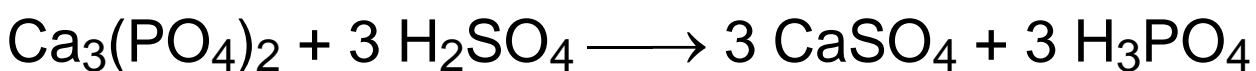
Strukturen:



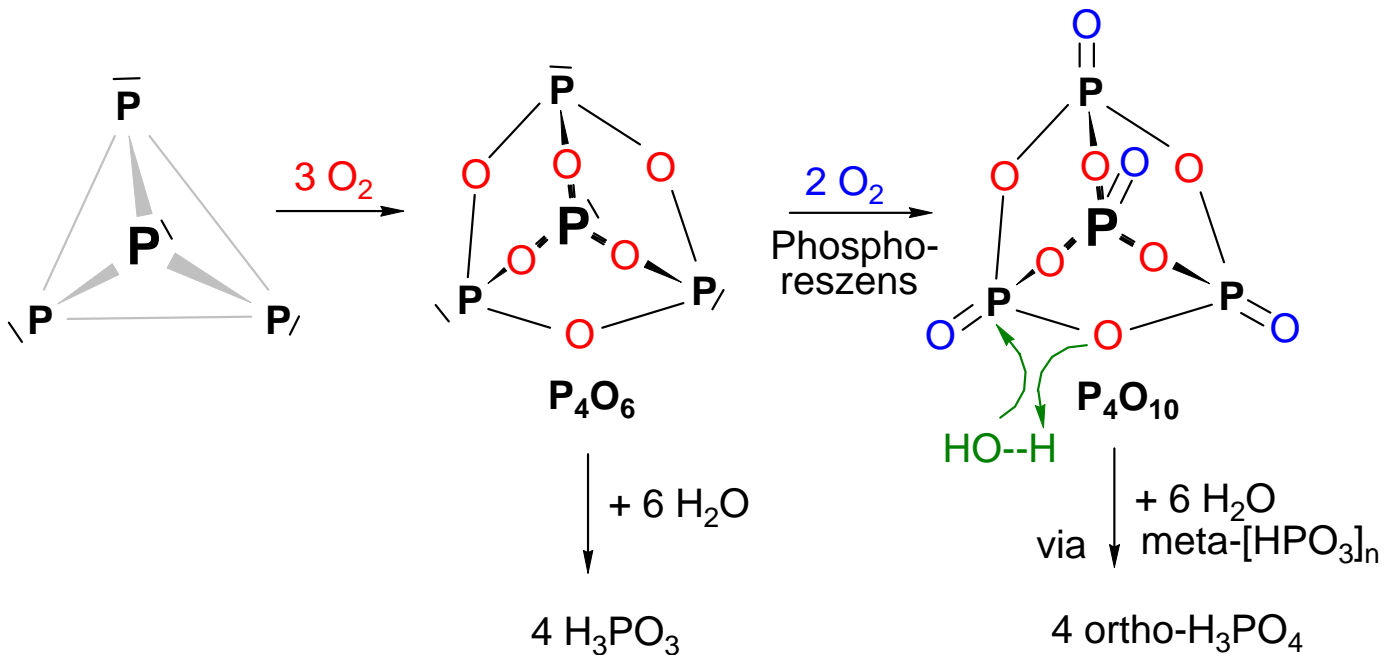
### 7.3.3 Phosphoroxide und Phosphorsäuren

ortho-Phosphorsäure  $\text{H}_3\text{PO}_4$

a) nasser Aufschluss (Düngemittel "Superphosphat"):



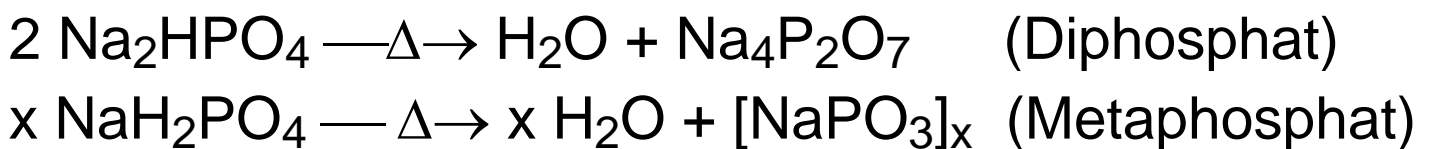
b) Trockener Aufschluss über  $\text{P}_4$  (s.o.) liefert hochreine Phosphorsäure (Lebensmittelindustrie, Coca etc.)



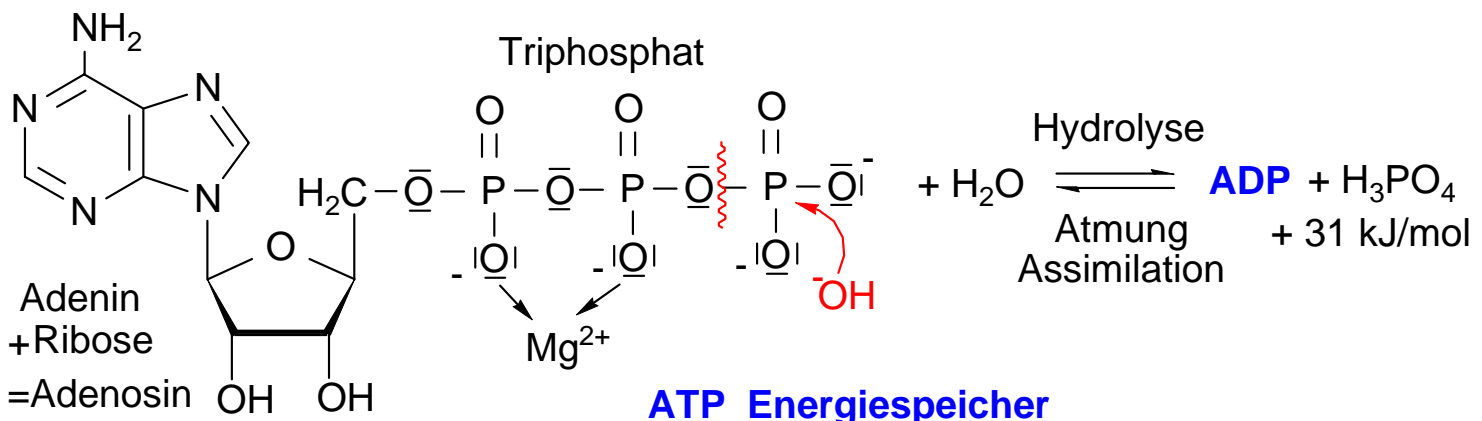
- tertiäre Phosphate:  $\text{PO}_4^{3-}$  (basisch, Mineralien)
- sekundäre Phosphate:  $\text{HPO}_4^{2-}$  (leicht basisch, lösl.)
- primäre Phosphate:  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$  (leicht sauer, löslich)

$\text{H}_3\text{PO}_4$ :  $\text{pK}_{\text{S}1} = 2.2$ ,  $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.2$ ,  $\text{pK}_{\text{S}3} = 12.3$ ,

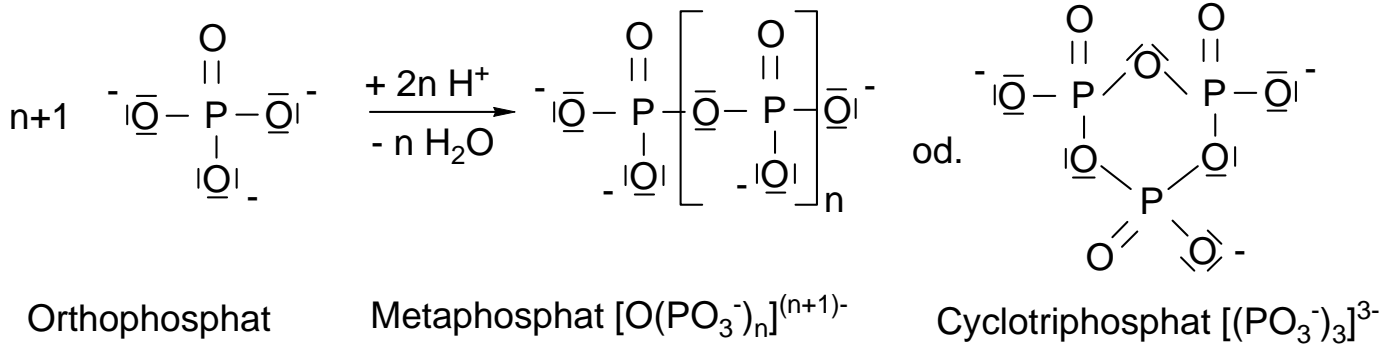
Erhitzen der Hydrogenphosphate führt zur **Kondensation zu Polyphosphaten:**



### ATP: Energiespeicher der lebenden Zelle

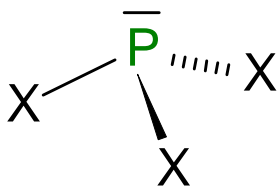


# Cyclische und kettenartige meta-Phosphor(V)säuren (= Polyphosphor(V)säuren):



Phosphor(III)säure-Derivate:

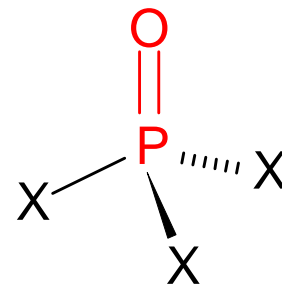
$\text{P}^{3+}$ : P(III)-Säurefunktion  
Phosphonyl-



X = OH Säure  
X = OR Säureester  
X = Cl Säurechlorid  
X = NR<sub>2</sub> Säureamid

Phosphor(V)säure-Derivate:

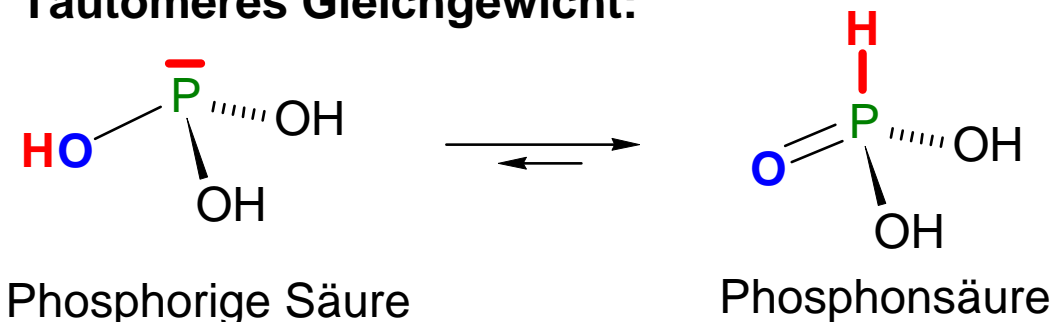
$\text{PO}^{3+}$ : P(V)-Säurefunktion  
Phosphoryl-



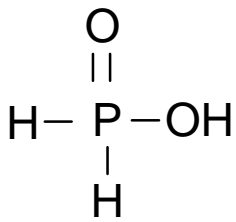
Speziell bei Phosphor(III)säure H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub>:

**Tautomerie** = spezielle Form der Isomerie  
(H-Verschiebung),  
OH stark, PH schwach acide

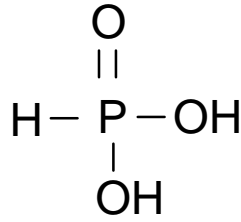
**Tautomeres Gleichgewicht:**



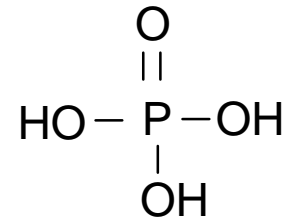
## Nomenklatur:



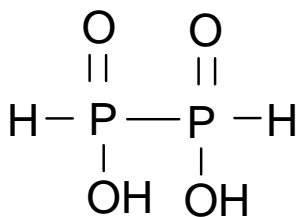
Phosphinsäure  
Phosphor(I)säure  
einprotonig



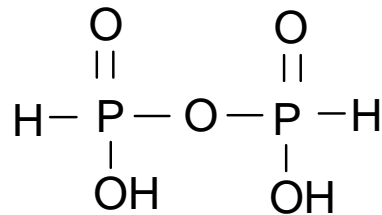
Phosphonsäure  
Phosphor(III)säure  
zweiprotonig



Phosphorsäure  
Phosphor(V)säure  
dreiprotonig



Hypodiphosphonsäure  
Diphosphor(II)säure  
zweiprotonig

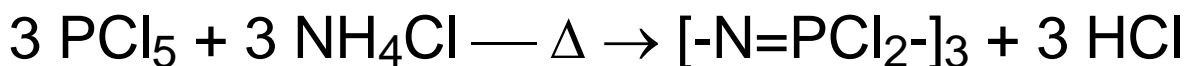


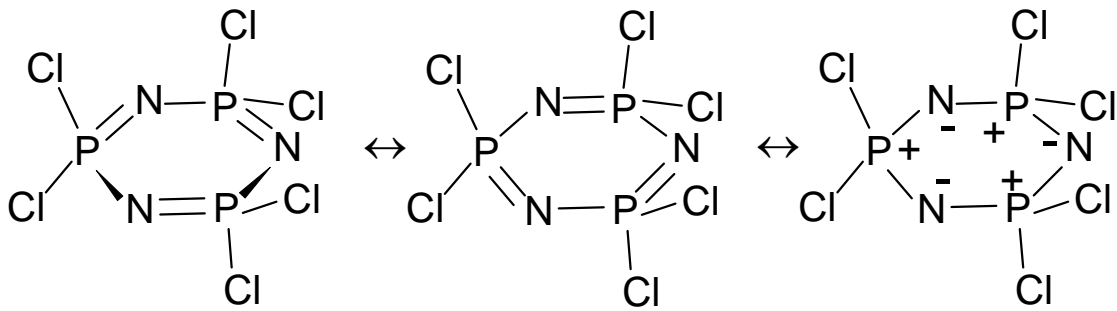
Diphosphonsäure  
Diphosphor(III)säure  
zweiprotonig

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

Ammonolyse von  $\text{PCl}_5$

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





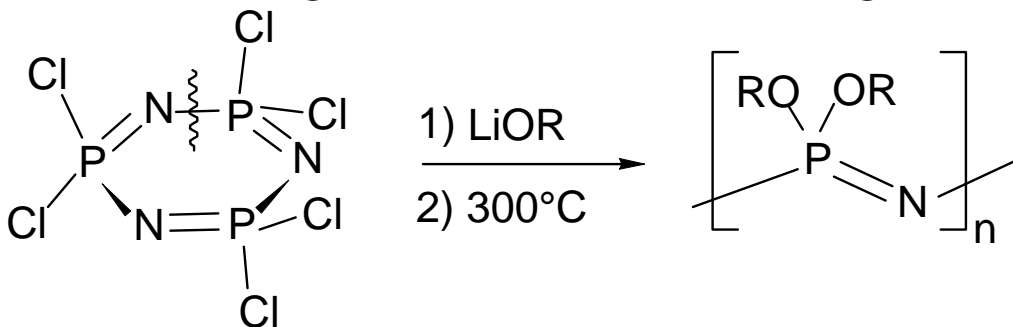
N-P Abst. äquiv.  
 nicht planar  
 nicht aromatisch  
 statt  $p_{\pi}-d_{\pi}$  Bdg.  
 $N(p) \rightarrow P(\sigma^*)$

Substitution von Cl durch OR

→ Ringöffnungspolymerisation

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

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



$n = 15.000$

## 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  $Bi_2S_3$

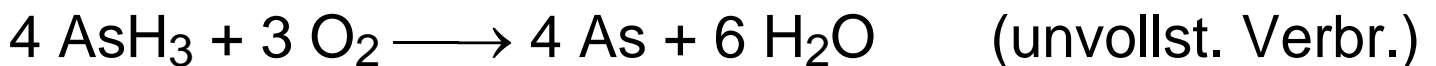
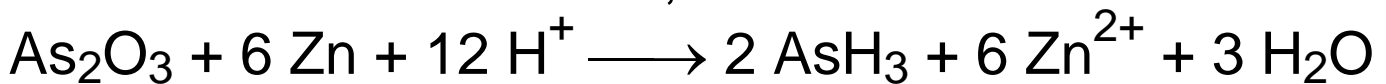
## Modifikationen:

As<sub>4</sub> gelb     $\xrightarrow{-20^\circ\text{C}}$     graues As     $\leftarrow$  schwarzes As  
 nichtmetallisch                      metallisch                      amorph  
 metastabil                              stabilste Mod.  
     gewellte 6-Ringebenen, vgl. P

graues Sb  
 metallisches Bi

## Wasserstoff-Verbindungen:

Marsh'sche Probe auf As, Sb



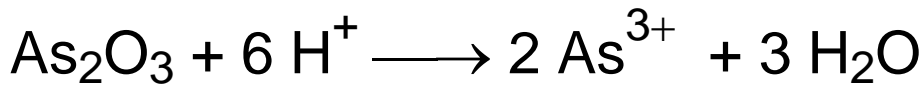
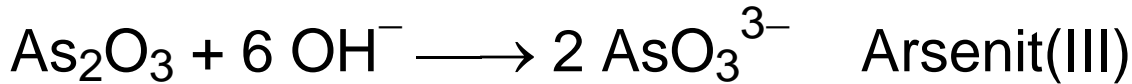
SbH<sub>3</sub> instabiler als AsH<sub>3</sub>,    BiH<sub>3</sub> extrem instabil.

## Sauerstoff-Verbindungen:

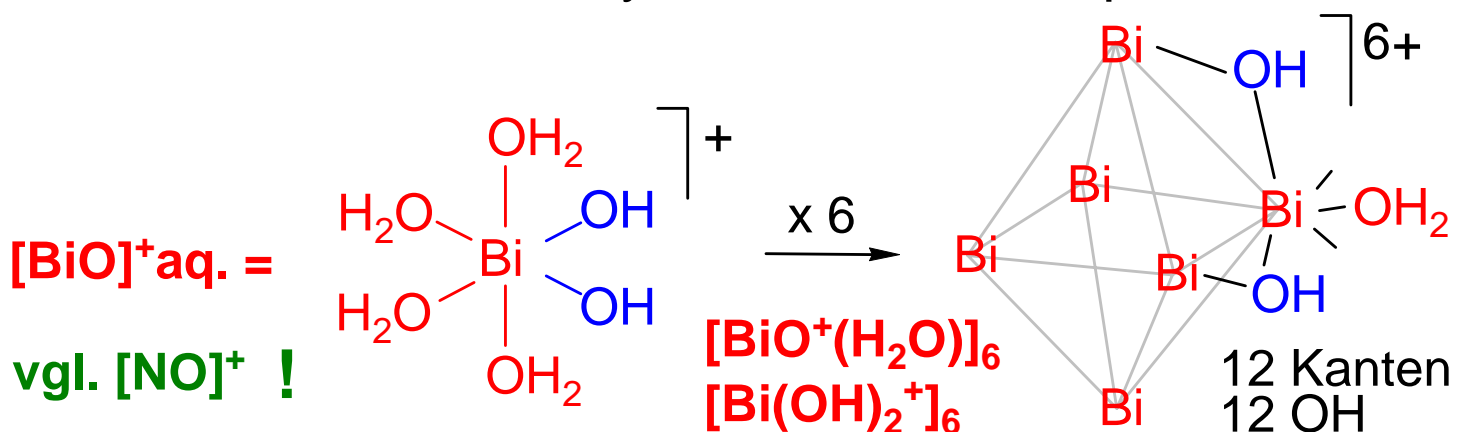
Verbrennung der Elemente liefert vornehmlich die dreiwertigen Oxide: As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = "Arsenik" gewellte Schichten



As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> **amphoter** (Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nur basisch):



In wässriger Lösung bildet Bi<sup>3+</sup>  
basische Salze, z.B. Oxychlorid "BiOCl" aq.



E<sub>4</sub>O<sub>10</sub> (bzw. E<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)

As<sub>2</sub>O<sub>5</sub> recht starkes **Oxidationsmittel**



Sb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> und Bi<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extrem starke Ox.mittel, Zerfall.

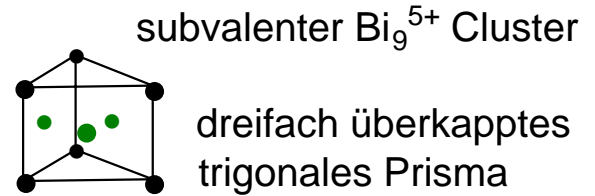
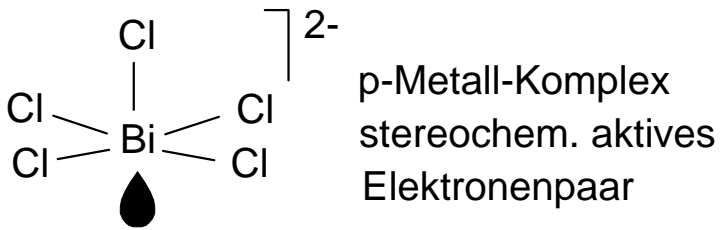


**Sb<sub>2</sub>O<sub>4</sub>** gemischtvalente Verbindung **Sb<sup>III</sup>[Sb<sup>V</sup>O<sub>4</sub>]**

**Halogenide:**

AsX<sub>3</sub> und SbX<sub>3</sub> molekular, flüchtig

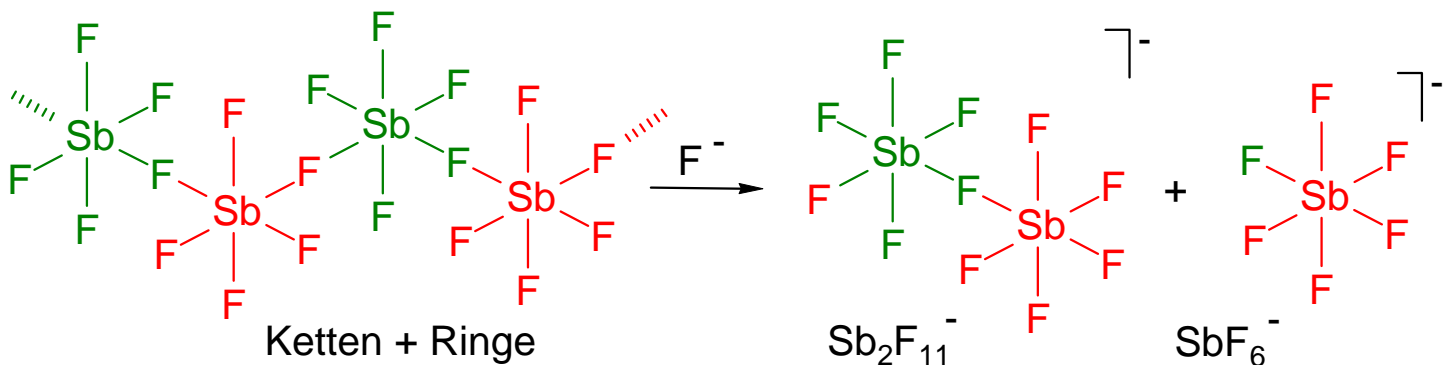
BiX<sub>3</sub> ionisch



$\text{AsF}_5$  Gas, trigonal-bipyramidal, Lewis-Säure

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

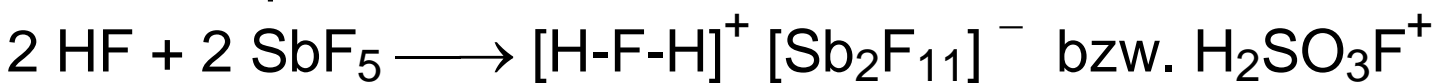
Koordinationsaufweitung KZ 5  $\rightarrow$  KZ 6 durch lineare  
Fluoridbrücken:



**Supersäuren:** Def.: stärker acide als 100%  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Mischungen von  $\text{SbF}_5$  und HF bzw.  $\text{F-SO}_3\text{H}$ :

enthalten protonierte Säuren HF bzw. Fluorsulfonsäure



Als Lösungsmittel dient flüssiges  $\text{SO}_2$  wegen

nivellierenden Effektes von  $\text{H}_2\text{O}$  !

Supersäuren protonieren bindendes C-H

Elektronenpaar in  $\text{CH}_4$  zu **Carboniumionen  $\text{CH}_5^+$  (3c2e C-H-H Bindung, Olah, Nobelpreis).**



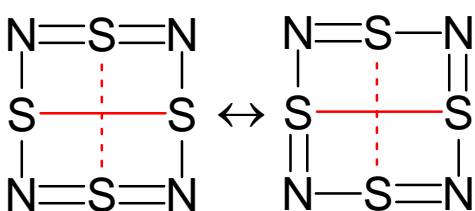
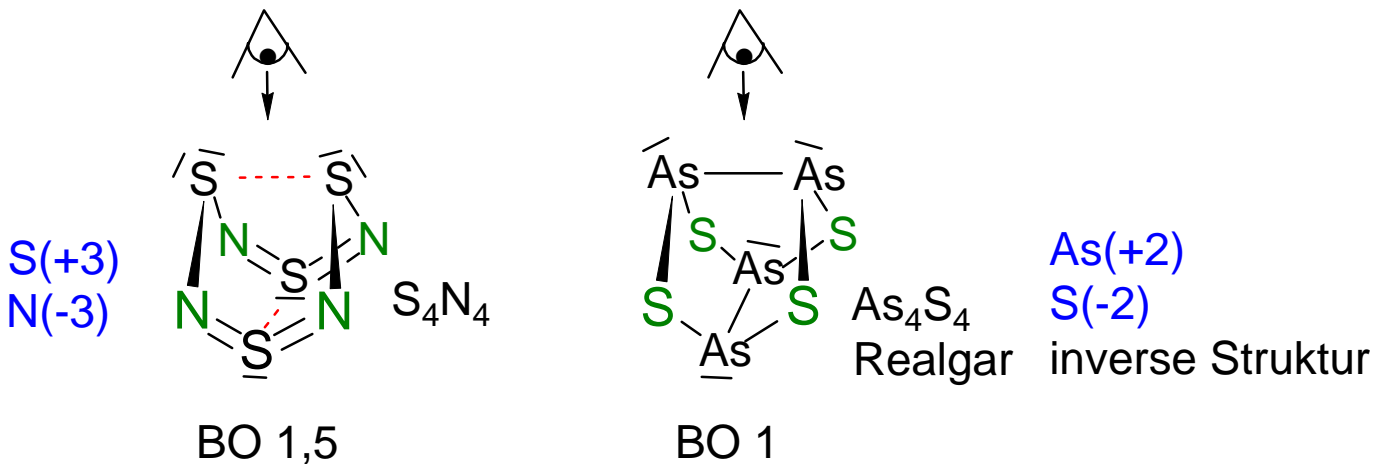
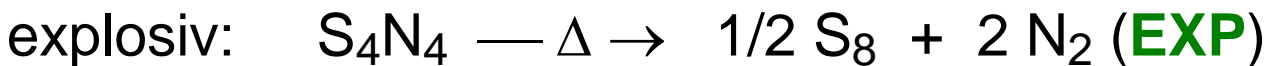
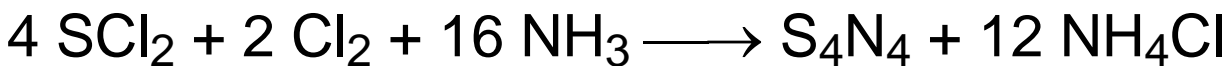
## 7.5 Schwefel-Käfigverbindungen der Pentele

### Schwefel-Stickstoff-Verbindungen

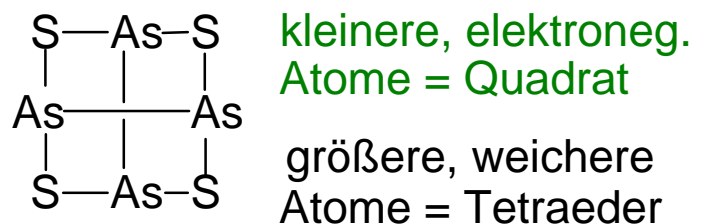
EN: NO Gas N(+2), O(-2) versus  
(NS)<sub>x</sub> explos. Festkörper N(-3), S(+2,+4)/(+3)

### S<sub>4</sub>N<sub>4</sub> Tetraschwefeltetranitrid:

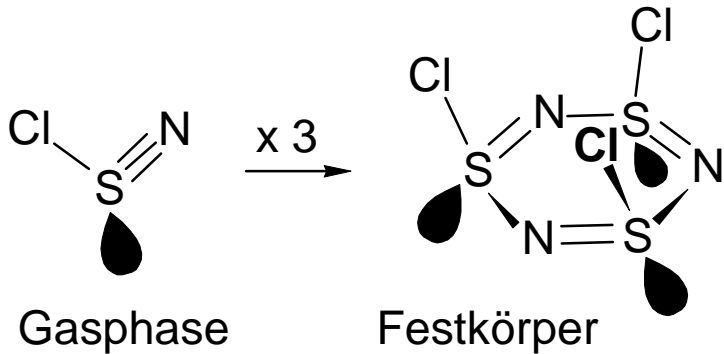
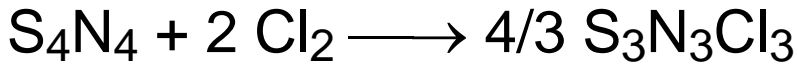
gemischtvalentes S<sup>II</sup> / S<sup>IV</sup> Nitrid, Käfigmolekül  
durch Ammonolyse von SCl<sub>2</sub> / Cl<sub>2</sub>:



transannulare S-S Ww.



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

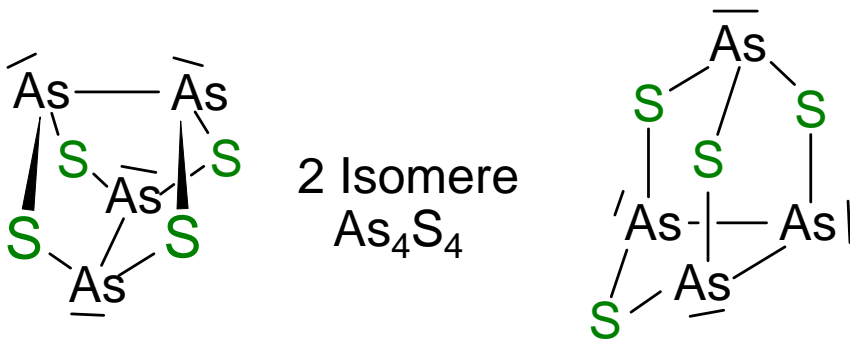
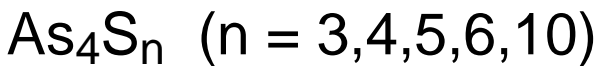
$P_4S_6$     5 verbrückende S, 1 terminales S, **1 P-P**

$P_4S_7$     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.

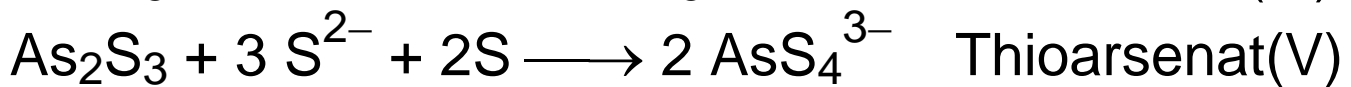
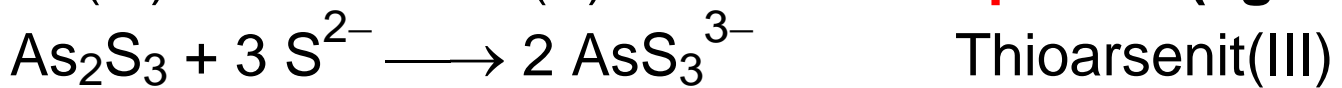
## Schwefel-Arsen und -Antimon-Verbindungen



isotyp zu  $\text{S}_4\text{N}_4$

isotyp zu  $\text{P}_4\text{S}_4$

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



## 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)

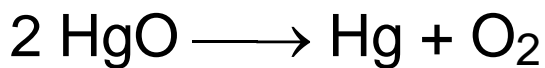
→ keine stabilen Ketten wie bei S-S (vgl. P-P).

## 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  $\text{H}_2\text{O}$ , 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.  $\text{O}_2$ :  $-183^\circ\text{C}$

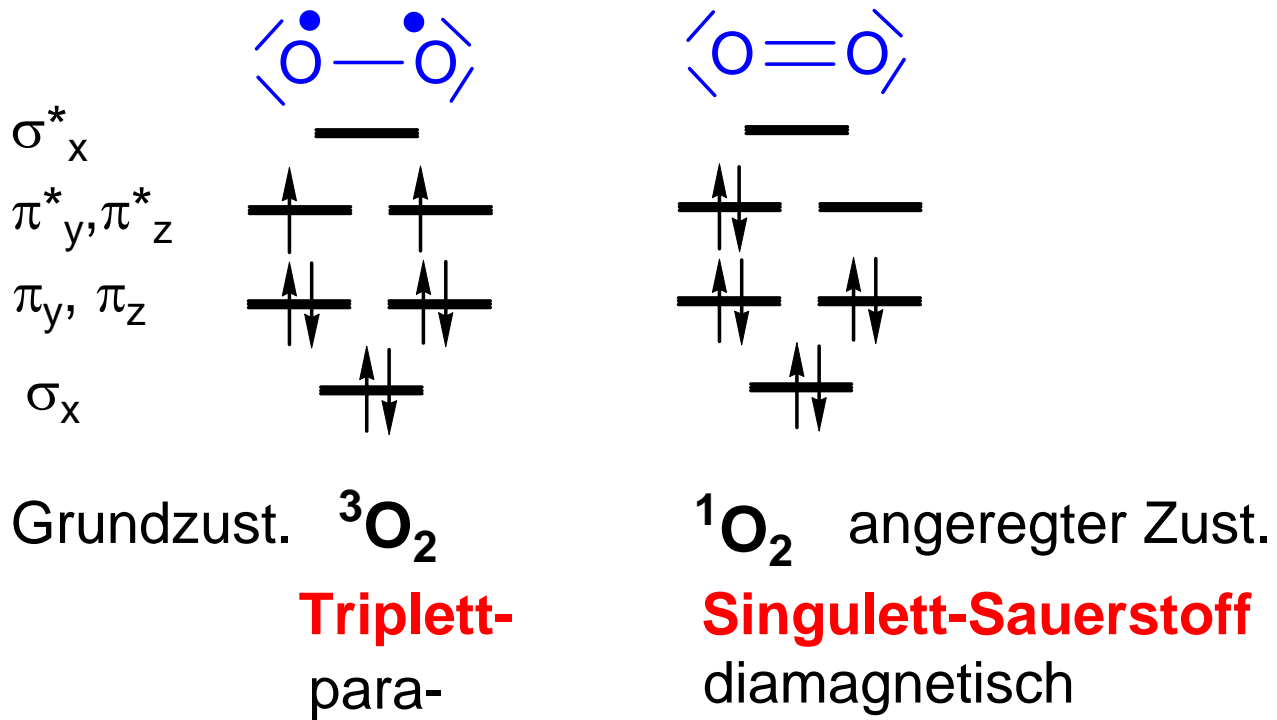
Kp.  $\text{N}_2$ :  $-196^\circ\text{C}$

Biologisch:



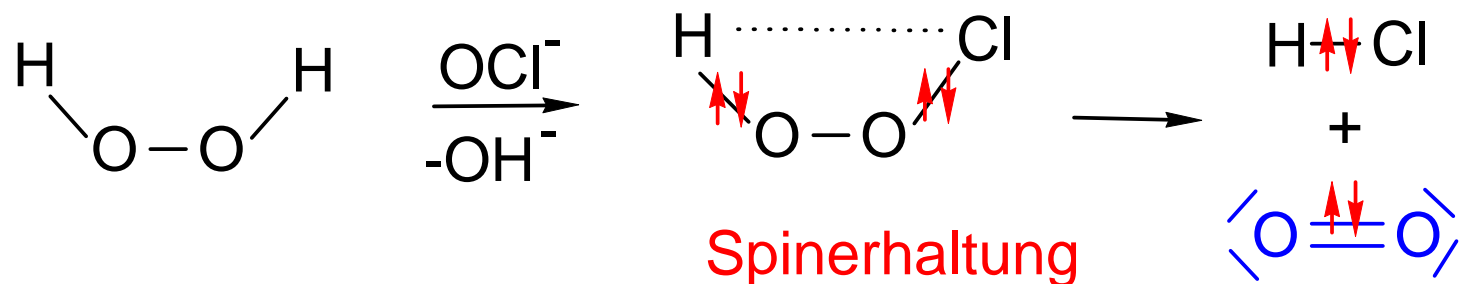
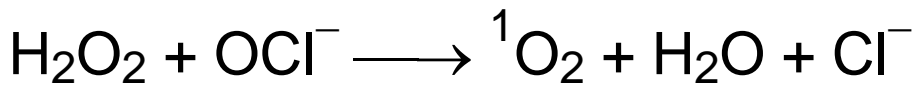
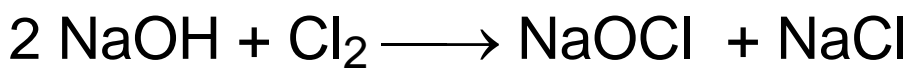
## 2 Modifikationen: O<sub>2</sub> und O<sub>3</sub>(Ozon)

O<sub>2</sub> 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.  $\pi$ -System, Chromophor), stechender Geruch (vgl. Höhensonne, Kopiergerät).

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

## O<sub>3</sub> Generierung:

O<sub>2</sub> — **stille elektr. Entladung** → 2 O atomar

O<sub>2</sub> + O → O<sub>3</sub> Siemens-Ozonisator, Stratosphäre, Anreicherung in O<sub>2</sub> bis zu 10%, Adsorption an Kieselgel / tiefe Temp.



Endotherme Verbindung; Zerfall in O und O<sub>2</sub> vorgezeichnet → stärkeres Oxidationsmittel als O<sub>2</sub>.

2 KI + O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → I<sub>2</sub> + 2 KOH + O<sub>2</sub> (**EXP**)

Mn<sup>2+</sup> + O<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O → MnO<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> + 2 H<sup>+</sup>

## Ozonloch-Problematik:

### Ozonschicht-Aufbau in Stratosphäre:

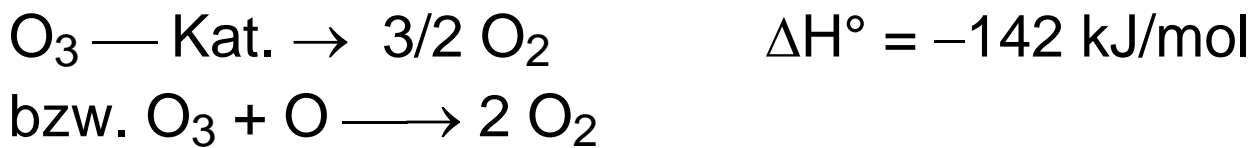
3 O<sub>2</sub> — < 240 nm hν → 2 O<sub>3</sub>

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

O<sub>3</sub> — 240-340 nm hν → O<sub>2</sub> + O

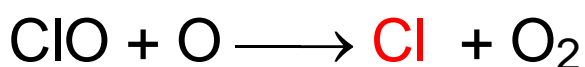
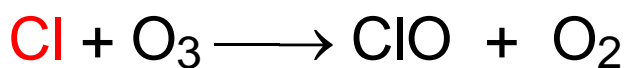
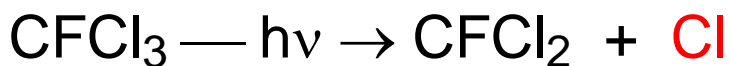
→ Stationäre Konz. von O<sub>3</sub> = Schutzschild in 20 km Höhe empfindlich gestört durch

### Katalyse des Ozonzerfalls:

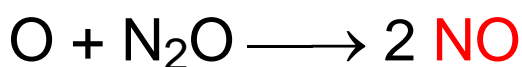
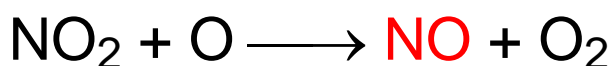
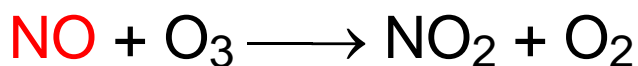


### Radikal-Katalysatoren:

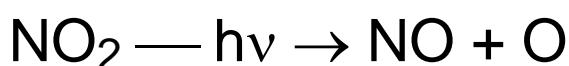
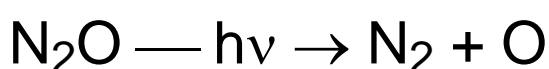
1. **FCKW** (Fluorchlorkohlenwasserstoffe, früher Kältemittel, Treibgas...)



2. **NO** (Überschallflugzeuge), **N<sub>2</sub>O** (Mikroorganismen)



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





## 8.3 Wasser und Wasserstoffperoxid

### Wasser:

polares, ionisierendes Lösungsmittel

Autoprotolyse  $K_W(298\text{K}) = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ mol}^2/\text{l}^2$

Dipolmoment 1.83 Debye, H-O-H  $104^\circ$

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

**Anomalie:** hoher Siedepunkt  $100^\circ\text{C}$  (H-Brücken)  
größte Dichte bei  $4^\circ\text{C}$ , geringere Dichte im festen Zustand (Ausdehnung, Sprengkraft)

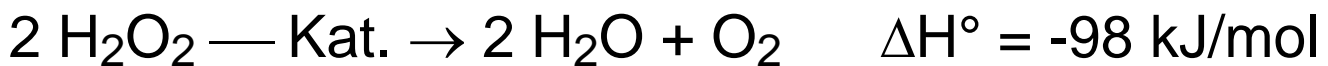
### H-Netzwerk-Struktur von festem Wasser / Eis:

Lockerer hexagon. Wurzelgitter, O auf Zn- + S-Lagen, ähnlich Tridymit ( $\text{SiO}_2$ ):  
O Atome auf Si-Lagen (KZ 4)  
H Atome auf O-Lagen (KZ 2)

### Wasserstoffperoxid:

Saurer als  $\text{H}_2\text{O}$ , Kp.  $152^\circ\text{C}$

Exotherme Disproportionierung (**EXP**):



Kat: Pt,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{OH}^-$  (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).  
 $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Substrat S} \xrightarrow{\text{Kat.}} \text{H}_2\text{O} + \text{S[O]}$

## Bildung von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:

1. Partielle Reduktion von O<sub>2</sub> durch "H" (**EXP**)

Knallgasflamme an Eis abschrecken → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Zn / H<sup>+</sup> (nasc. H) + O<sub>2</sub> → H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

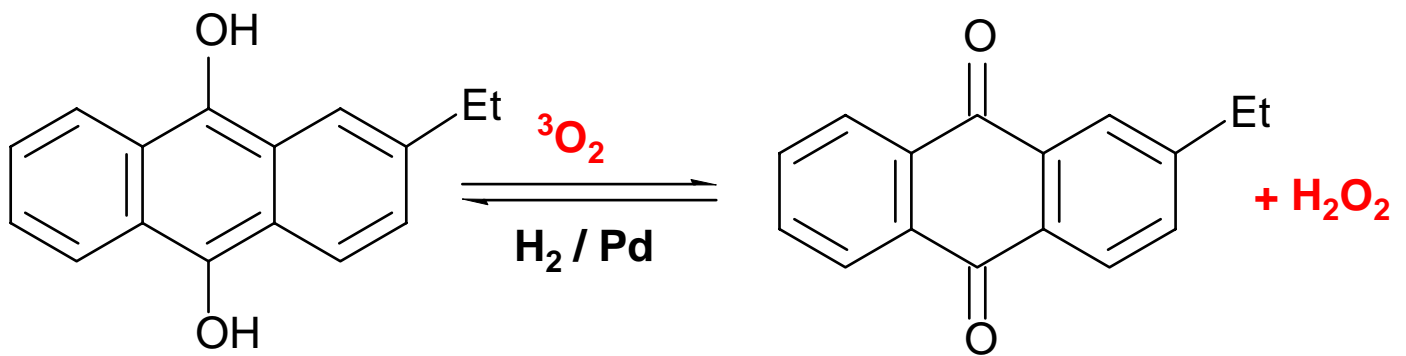
Peroxid-Nachweis über Peroxotitanyl  $\text{Ti}(\text{O}_2)^{2+}$  (LMCT)

Technisch (1 Mio jato):

Anthrahydrochinon als Reduktionsmittel (H Spender):

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Wasser ausschütteln, Dest. → "Perhydrol"

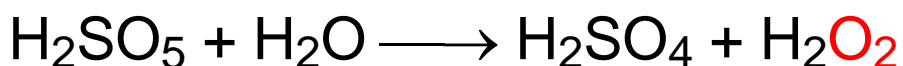
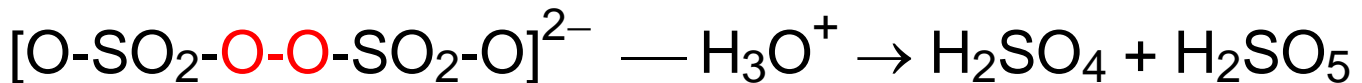
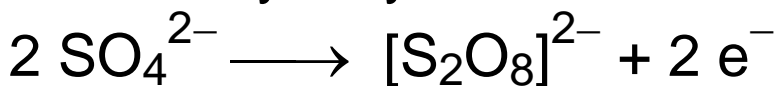
30%, 60% in H<sub>2</sub>O.



Ältere Verfahren:

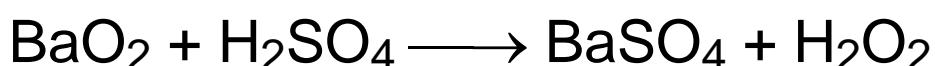
Anod. Oxidation von Sulfat zu Peroxodisulfat und

dessen Hydrolyse zu Schwefelsäure und H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>:



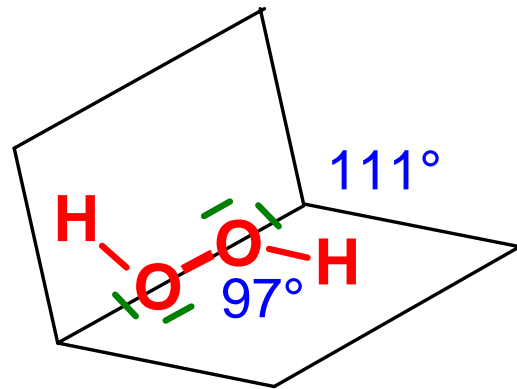
(Peroxoschwefelsäure = Caro'sche Säure, Caroat)

Über Bariumperoxid:



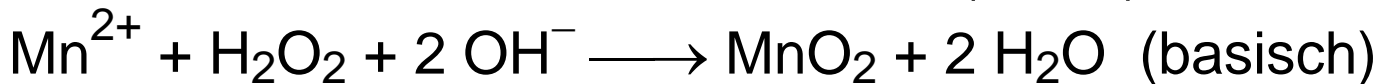
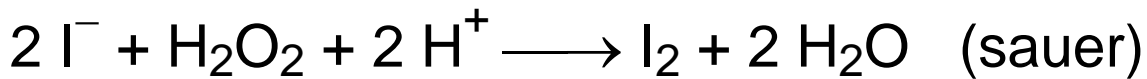
## Struktur

geprägt von Abstoßung der EI-paare (gestaffelte Konformation ähnl.  $\text{N}_2\text{H}_4$ ):

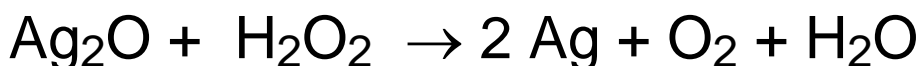
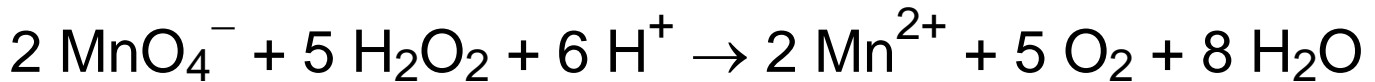


$d(\text{O}-\text{O})$  149 pm

$\text{H}_2\text{O}_2$  als Oxidans,  $\text{O}(-1) \longrightarrow \text{O}(-2)$ :



$\text{H}_2\text{O}_2$  als Reduktans,  $\text{O}(-1) \longrightarrow \text{O}(0)$ :



## 8.4 Schwefel, Selen, Tellur

### Zustandsformen des Schwefels:

$\alpha$ -S rhomboedrisch,  $S_8$  kristallin

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

$\beta$ -S monoklin,  $S_8$  gelbe Nadeln

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

$\lambda$ -S Schmelze, leichtflüssig,  $S_8$

$\uparrow\downarrow$

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

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

$\mu$ -S zähflüssig, rotbraun,  $S_n$  Radikal-Ketten, Catena-S

$\uparrow\downarrow$  Kp.  $444^\circ\text{C}$

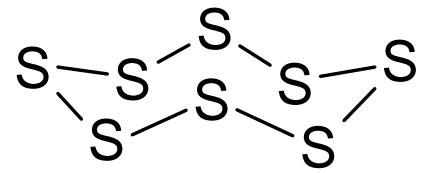
$S_8$  Dampf

$\uparrow\downarrow$

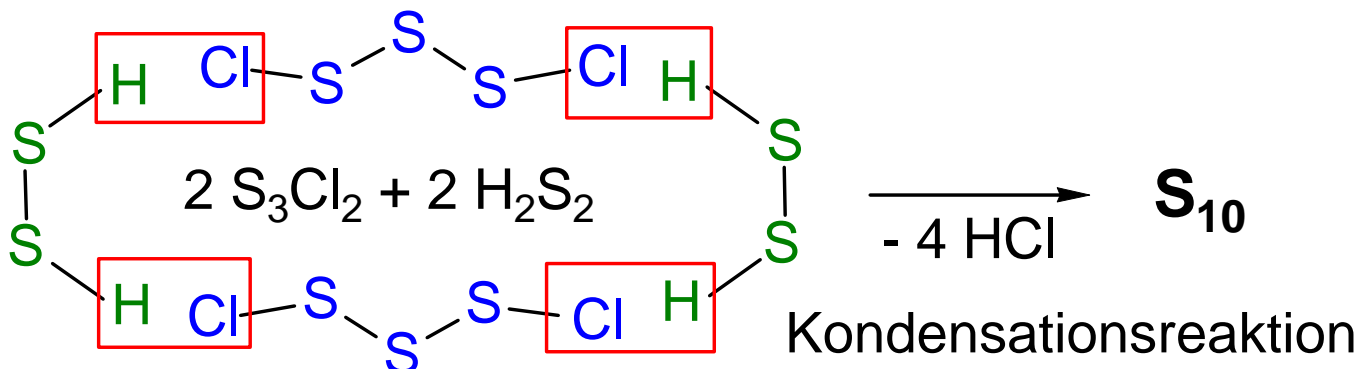
$S_n$  Dampf ( $n=2$  blauviolett vgl.  $O_2$ ;  $n=3$  blau vgl.  $O_2$ )

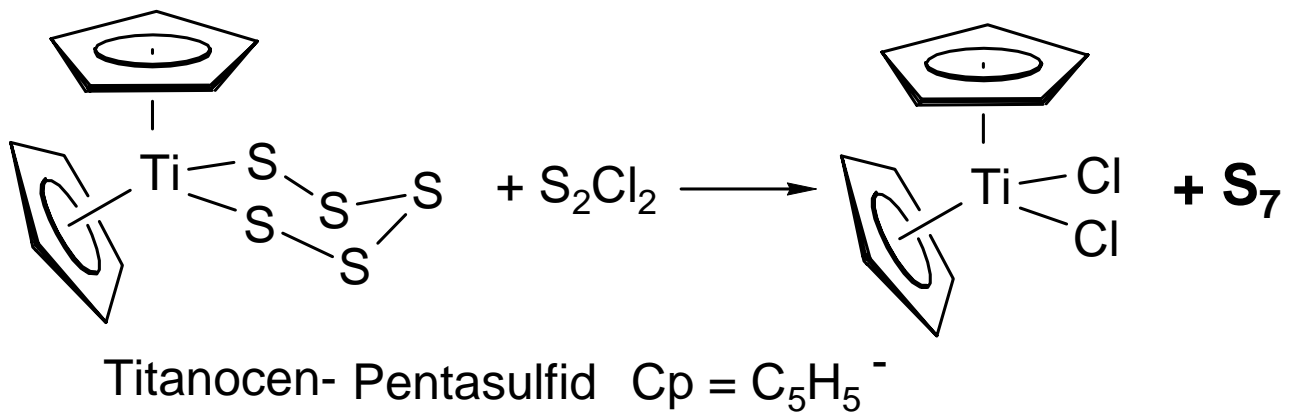
Künstlich synthetisierte  **$S_n$  Modifikationen** (Ringe):

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

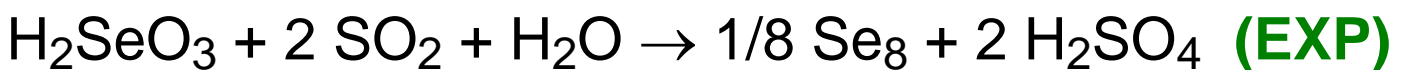


$S_8$  Kronenform





**Rotes  $\text{Se}_8$**  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

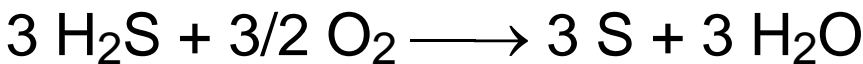
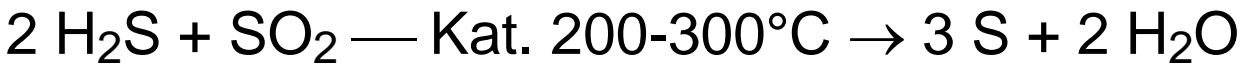
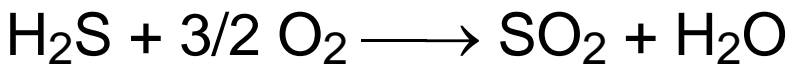
**Vorkommen:**

Sulfidische Erze (Pb, Fe, Co, Ni, As, Zn, Cu-"Kiese", -  
"Blenden", -"Glanz"). Minerale vgl.  $\text{H}_2\text{S}$  Fällung der  
Kationenanalyse!  $\text{Se}^{2-}$  und  $\text{Te}^{2-}$  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  $\text{H}_2\text{S}$  aus Erdgas, Raffineriegasen mit Luft



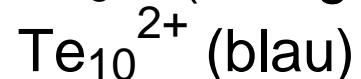
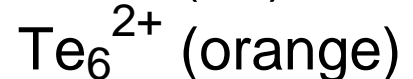
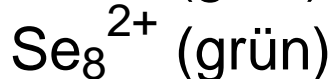
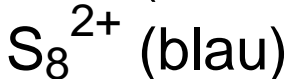
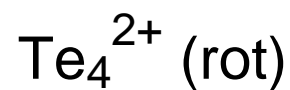
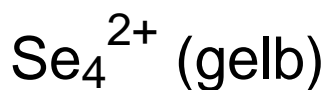
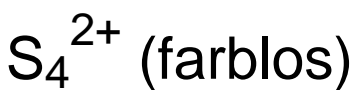
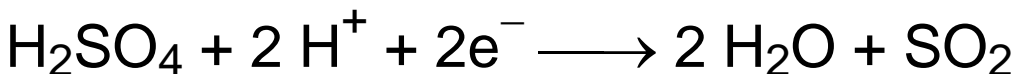
## Verwendung:

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

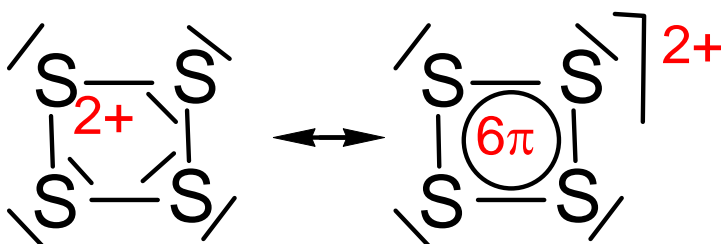
## Kationen der Chalkogenide $\text{E}_n^{m+}$

Oleum als Oxidans für elementare Chalkogene

→ Lösungen farbig

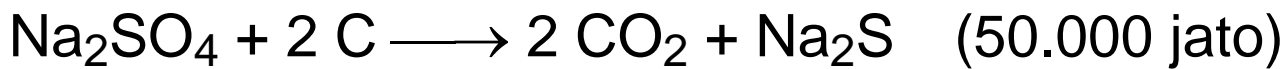


$\text{E}_n^{m+}$  E = Se, Te: Ringe, auch Käfige



Ladung delokalisiert,  $6\pi$  Aromat

## Anionen der Chalkogenide $E_n^{m-}$



Pyrit  $\text{FeS}_2$  enthält  $\text{Fe}^{2+}$  und  $[\text{S-S}]^{2-}$  Disulfid, vgl.  $\text{O}_2^{2-}$



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

## 8.5 Wasserstoff-Verbindungen von S, Se, Te

$\text{H}_2\text{S}$  toxisch, Geruch intensiv, betäubt Geruchsnerve  
 Sdp.  $-60^\circ\text{C}$  (schwache H-Brücken, vgl. aber  $\text{H}_2\text{O}$  !)

### Synthese:



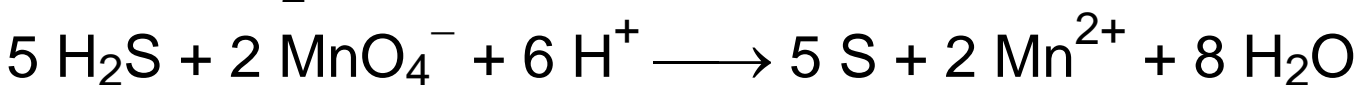
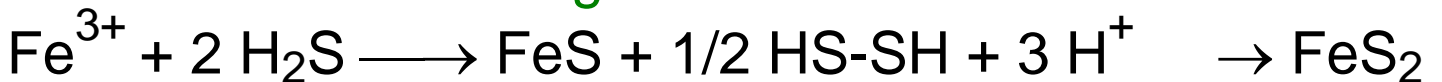


H-E-H	$\text{pK}_{\text{S}1}$		H-E-H Winkel
$\text{H}_2\text{O}$	14	schw. Säure, therm. stabil	104.5
$\text{H}_2\text{S}$	7	↓ ↓	92
$\text{H}_2\text{Se}$	4	↓ ↓	91
$\text{H}_2\text{Te}$	3	starke Säure, therm. instab.	88

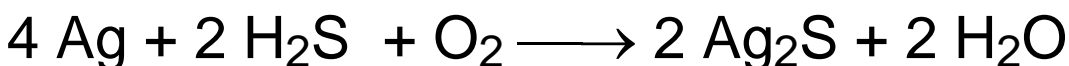
### Typische Reaktionen:

Fällung insbes. weicher Metall-Kationen als Sulfide ( $\text{H}^+$  Ionenkonzentration steuert die Konz. von  $\text{S}^{2-}$  für Überschreitung des Lp).

### Reduzierende Wirkung:



### Anlaufen von Silber:



Silberputzmittel:  $\text{NH}_3$  enthaltend, reduzierend

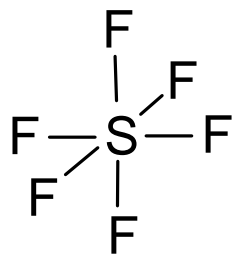
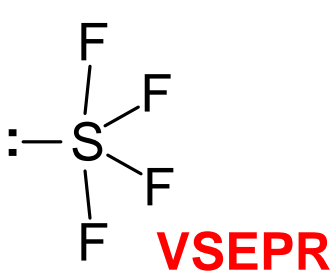
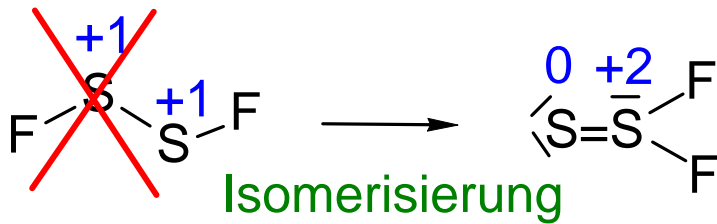
### Polysulfane: (EXP)





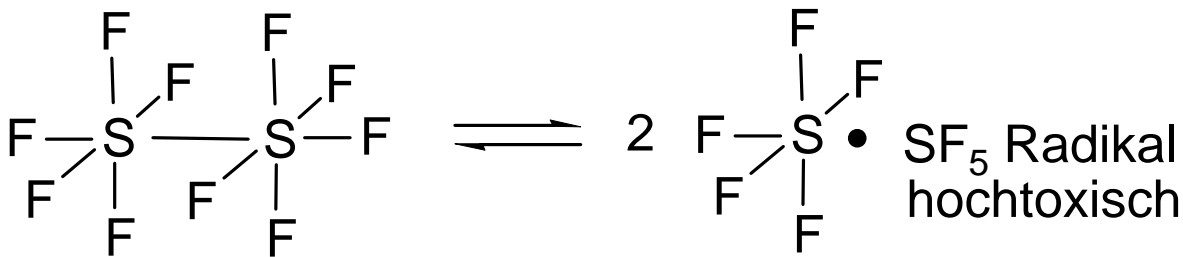
## 8.6 Halogen-Verbindungen von S, Se, Te

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

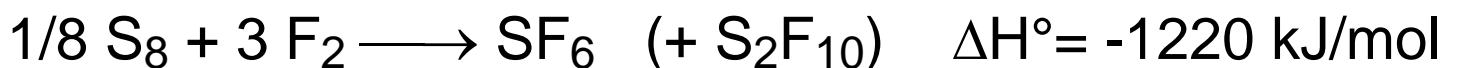
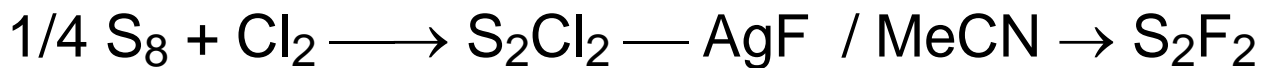


**hypervalent**

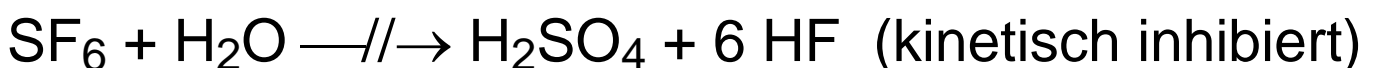
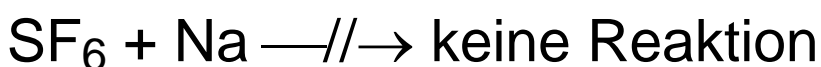
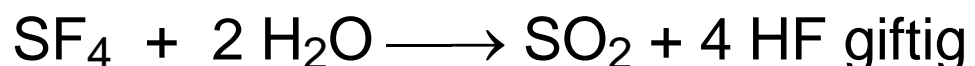
$d^2sp^3$  Hybridorbitale  
od. 3 x 4e3c Orbitale



Synthesen (aprot. Lösungsmittel wegen Hydrolyse):



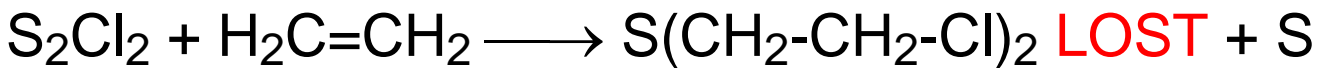
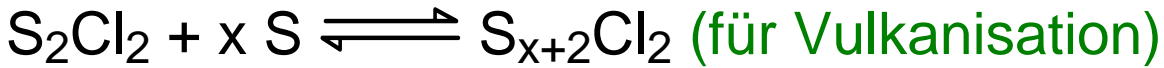
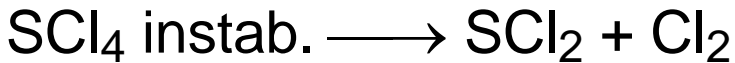
Verwendung: SF<sub>4</sub> hochreaktiv, SF<sub>6</sub> inert



SF<sub>6</sub> : gasförmiger Isolator in Hochspannungstrafos !

**Schwefelchloride**  $\text{SCl}_2$ ,  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{S}_n\text{Cl}_2$  flüssig

Synthese aus Elementen s.o.



1. WK Lommel+Steinkopf, blasenziehender Kampfstoff

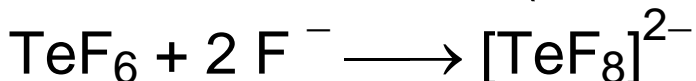


**Se, Te Halogenide:**

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



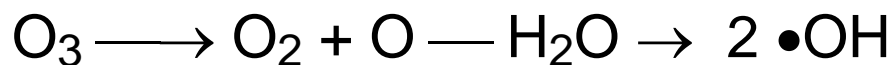
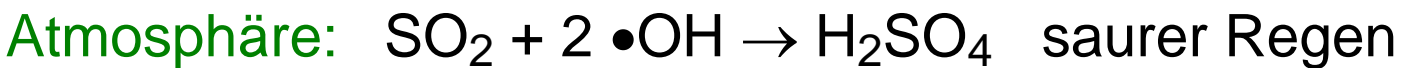
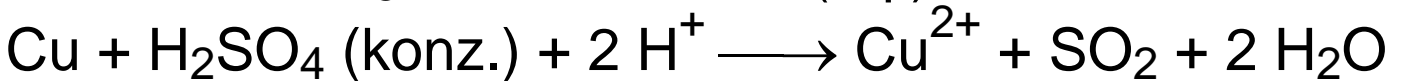
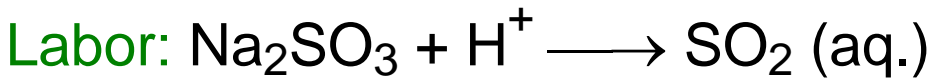
$\text{SeF}_6$  und  $\text{TeF}_6$  beides stabile Gase,  
aber Lewis-Säuren (nicht so  $\text{SF}_6$  !)



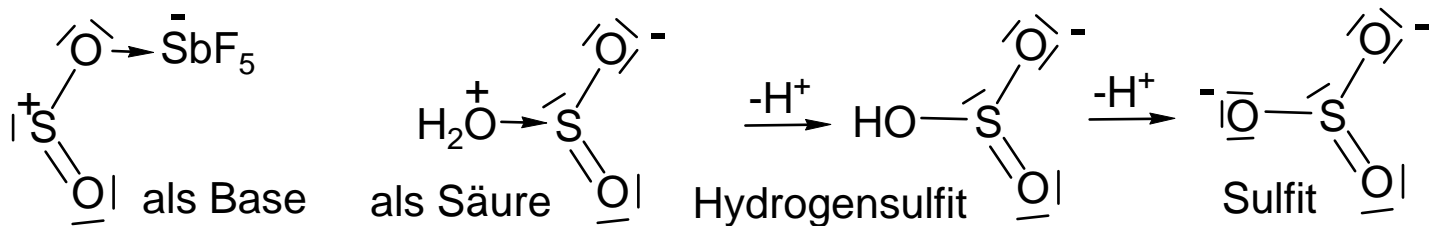
## 8.7 Oxide und Oxosäuren von S, Se, Te

**Schwefeldioxid:**





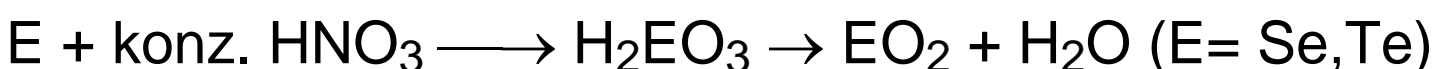
$\text{SO}_2$  (l)  $K_p$ -  $-10^\circ\text{C}$ , Dipolmoment  $\mu = 1.6 \text{ D}$ , polares Lösungsmittel mit "**Lewis-amphoterem**" Charakter:



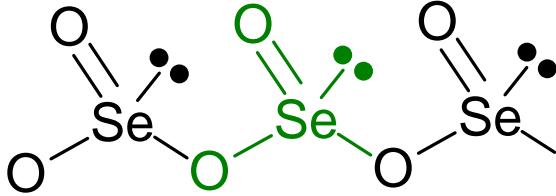
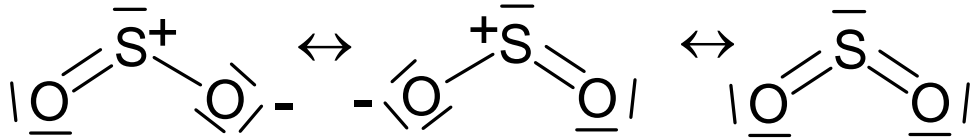
Freie Schwefel(IV)säure (Schweflige Säure) ist instabil,  $\text{pK}_{\text{S}1} = 1.9$  /  $\text{pK}_{\text{S}2} = 7.3$ , Salze Hydrogensulfit und Sulfit.

VSEPR: pyramidal !, isoel. zu  $\text{PO}_3^{3-}$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{XeO}_3$ .

### Höhere Homologe:



**Strukturen:** Gasmolekül KZ 2 vs Festkörperkette KZ 3

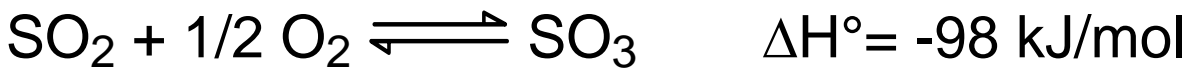


TeO<sub>2</sub> ionischer Festkörper KZ 6:2 (ähnl. TiO<sub>2</sub>).

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

## Schwefeltrioxid:

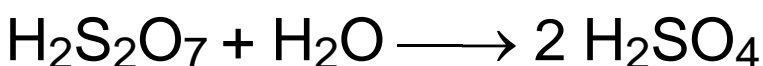
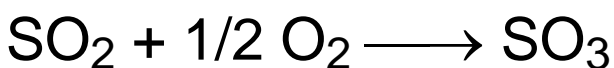
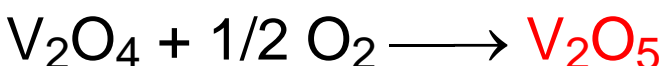
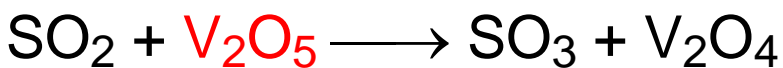
**Schwefelsäure-Produktion (140 Mio t/a, 2/3 → Dünger)**



Gl.gew. b. 800°C auf SO<sub>3</sub> Seite ( $\Delta G < 0$ ) aber langsame R.

Gl.gew. wegen  $T\Delta S$  bei 1100°C auf SO<sub>2</sub> Seite ( $\Delta G > 0$ )

Wegen langsamer Reaktion muss **Kat. V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>** her:

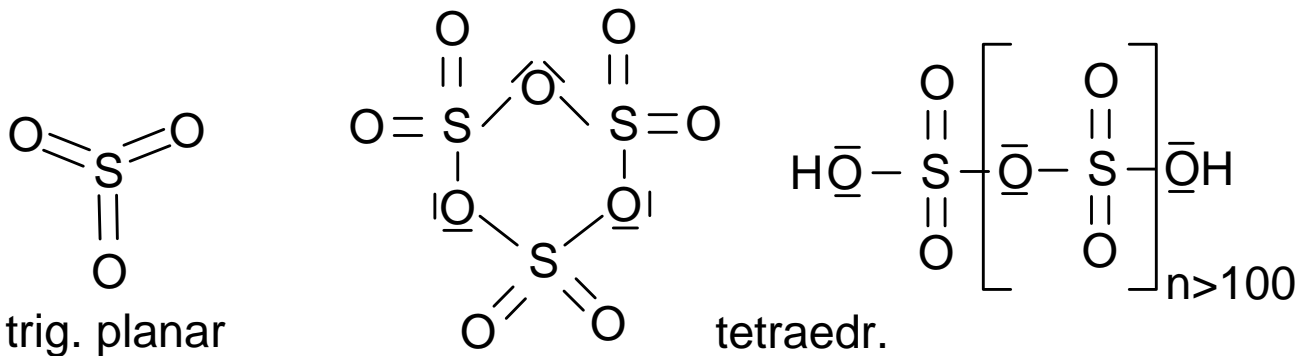


## Struktur und Eigenschaften von $\text{SO}_3$ :

$\text{SO}_3$  (Gas), Trimer  $(\text{SO}_3)_3$  Kp.  $44^\circ\text{C}$ , Fp.  $17^\circ\text{C}$  (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  $\text{SO}_3$  gelöst ist ("rauchend", richtig:  $\text{H}_2\text{SO}_4$  Nebel bildend; Flüssigkeitströpfchen, keine Feststoffpartikel).

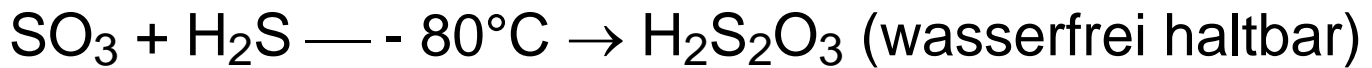
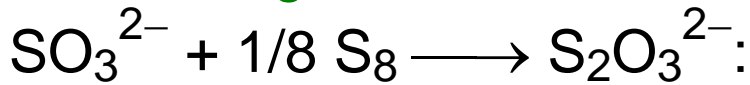
## Schwefelsäuren = Schwefel(I-VI)oxosäuren

Ox.stufe	$\text{H}_2\text{SO}_n$	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_n$
+1	--	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ Thioschwefl. S.
+2	$\text{H}_2\text{SO}_2$ Sulfoxyls.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ Thioschwefels.
+3	--	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ Dithionige S.
+4	$\text{H}_2\text{SO}_3$ Schweflige	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$ Dischweflige S.
+5	--	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_6$ Dithions.
+6	$\text{H}_2\text{SO}_4$ Schwefels.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ Dischwefels.
	$\text{H}_2\text{SO}_5$ Peroxo-schwefels.	$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ Peroxo-dischwefels.

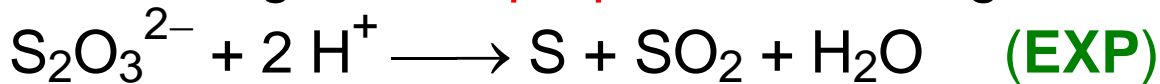


## Thioschwefelsäure / Thiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ :

### Gewinnung:



Säure neigt zur **Disprop.** in wässr. Lsg.:

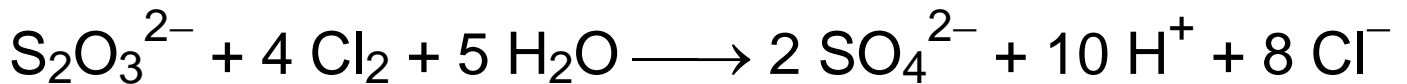


### Verwendung:

Iodometrie (Titerlsg.): (EXP)



### Antichlor:



Photographie (**Fixiersalz**): (EXP)

Lichtempfindl. Schicht = AgBr in Gelatine



### Belichten:



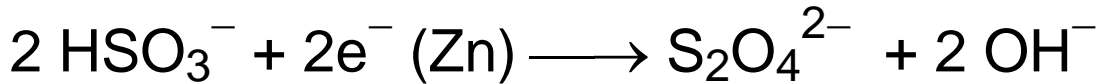
### Entwickeln:



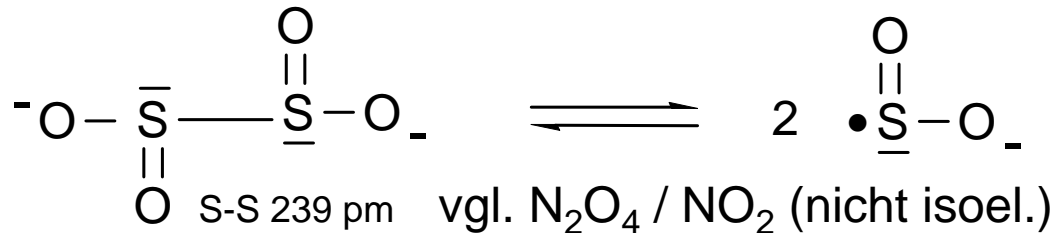
Fixieren: Lösen von AgBr als S-Thiosulfato-Komplex



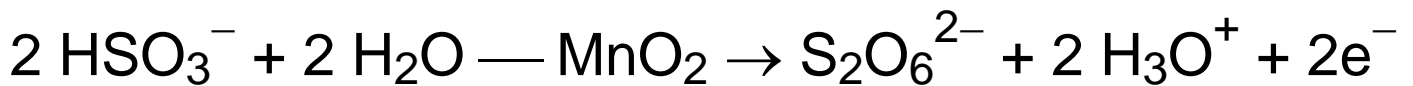
## Dithionit



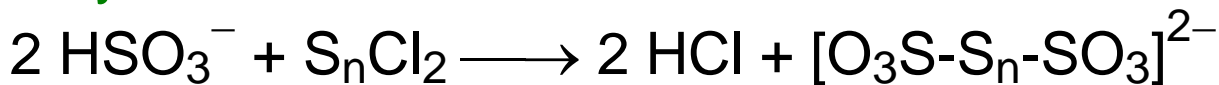
Reduktionswirkung im Alkalischen besonders stark →  
SO<sub>2</sub>-Radikalanion wird zu SO<sub>2</sub> oxidiert



## Dithionat

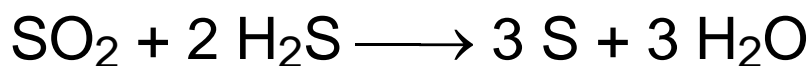
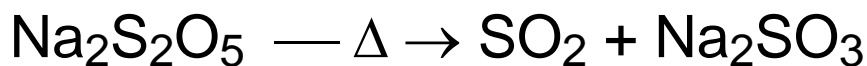
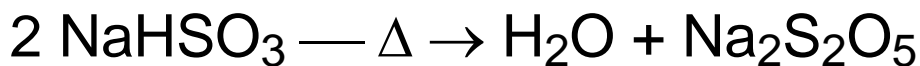
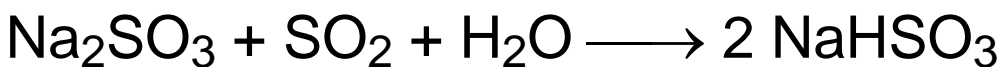


## Polythionat



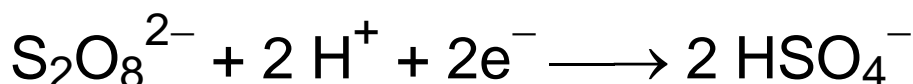
## Disulfit

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



## Peroxodisulfat

anod. Oxidation von Sulfat (s.o.),  
eines der stärksten Ox.mittel im Sauren:

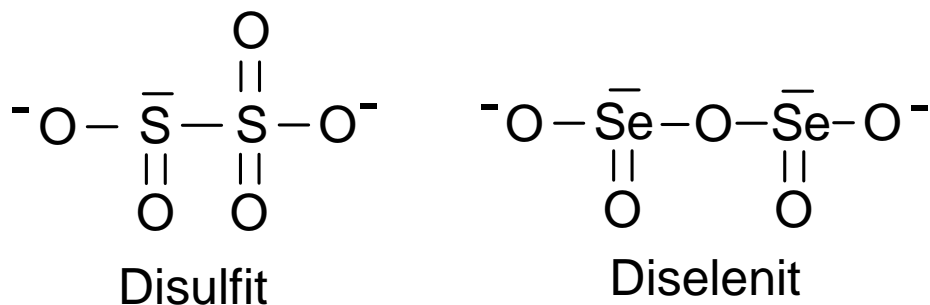




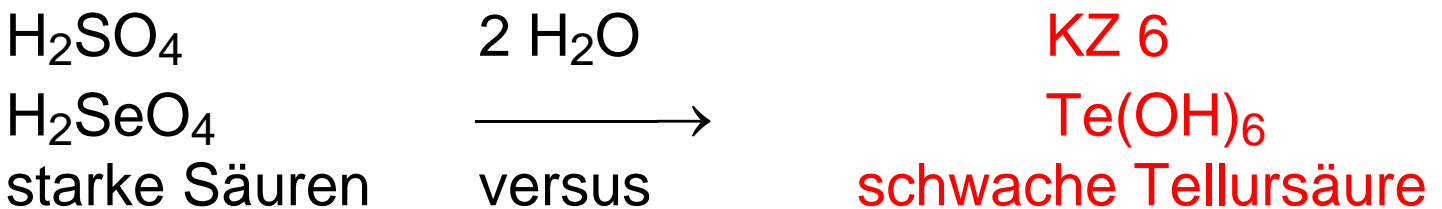
## Unterschiede S- versus Se-, Te-Säuren

SeO<sub>2</sub> / TeO<sub>2</sub> (Festkörper oxidierend) / SO<sub>2</sub> reduz. Gas  
 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> kristallin aus Wasser isolierbar / H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> nicht  
 H<sub>2</sub>SeO<sub>3</sub> wird selbst mit HI, SO<sub>2</sub> leicht reduziert zu  
 rotem Se<sub>8</sub>

Diselenit im Gegensatz zu Disulfit symmetrisch gebaut



SeO<sub>3</sub> und TeO<sub>3</sub> zerfallen exotherm zu EO<sub>2</sub> und 1/2 O<sub>2</sub>

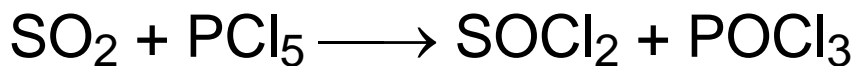


schwach, da in [TeO(OH)<sub>5</sub>]<sup>-</sup> keine Delokalisation der  
 anion. Ladung (vgl. Resonanzformen SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> -0.5 je O)  
 —→ basisches Ion !

## 8.7 Oxohalogenide von S, Se, Te

**Thionyl-  $\text{SO}^{2+}$  Sulfuryl-  $\text{SO}_2^{2+}$  Säurefunktion**

**Thionylchlorid  $\text{SOCl}_2$ :** Sdp.  $76^\circ\text{C}$



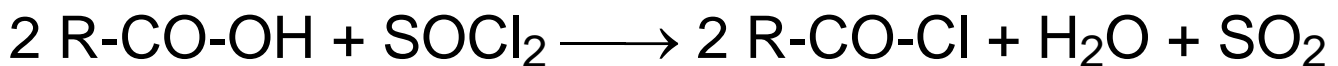
technisch durch Oxidation von  $\text{SCl}_2$



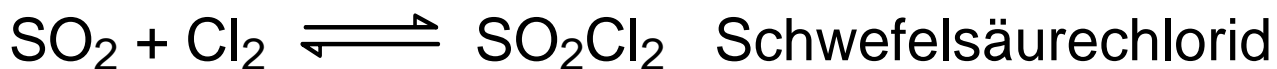
VSEPR: **trigonal pyramidal** wegen S lone pair

metathetisches Chlorierungsmittel:

Carbonsre.  $\rightarrow$  Carbonsre.chlorid



**Sulfurylchlorid  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ :** Sdp.  $69^\circ\text{C}$



oxidatives Chlorierungsmittel (wie "Flüssigchlor")



Die **Säurefluoride  $\text{SOF}_2$ ,  $\text{SO}_2\text{F}_2$  und  $\text{SOF}_4$**  sind Gase.