

## Grundzüge der Anorganischen Chemie: Hauptgruppenelemente (Chemie der Nichtmetalle)

Die Vorlesungsreihe der Anorganischen Chemie hat eine Neugestaltung erfahren insofern, als bereits im Wintersemester die Chemie der metallischen Elemente erörtert wurde. Allerdings beschränkte sich diese Veranstaltung auf die Nebengruppenmetalle, so dass in dieser Vorlesung nicht nur die ausschließlich in den Hauptgruppen auftretenden Nichtmetalle, sondern auch die Hauptgruppenmetalle erörtert werden. Dies ist insofern gerechtfertigt, als einige Elemente weder typische Metalle noch Nichtmetalle sind. Wie wir noch sehen werden, ist in vielen Hauptgruppen beim Übergang von den leichteren zu den schwereren Elementen eine Zunahme des metallischen Charakters in der Reihenfolge Nichtmetall – Halbmetall – Metall zu konstatieren.

Die in dieser Vorlesung abgehandelten Hauptgruppenelemente sind dadurch charakterisiert, dass bei ihnen die s- und p-Niveaus der Valenzschale sukzessive aufgefüllt werden und zwar von  $s^1$  (Alkalimetalle) bis  $s^2p^6$  (Edelgase). Entsprechend der maximalen Zahl von acht Elektronen in diesen Orbitalen gibt es acht Hauptgruppen. Bei den Nebengruppenelementen, die allesamt Metalle sind, werden die d-Niveaus von  $d^1$  bis  $d^{10}$  (10 Gruppen) und die f-Niveaus, die maximal 14 Elektronen aufnehmen können, aufgefüllt.

Wie so häufig in der Chemie existieren auch hier Grenzfälle, bei denen beispielsweise Nebengruppenelemente aufgrund ihrer Elektronenkonfiguration oder auch ähnlicher chemischer Eigenschaften eher zu den Hauptgruppenelementen gezählt werden können. Es sind dies beispielsweise Atome oder Ionen mit  $d^{10}$ -Konfiguration, Zn, Cd, Hg oder die Ionen  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Ag^+$  usw., die alle eine abgeschlossene  $d^{10}$ -Konfiguration enthalten. Aus formalen Gründen sind diese Elemente und Ionen zusammen mit den typischen Übergangsmetallen in Teil I dieser Vorlesung behandelt worden.

Aus systematischen Gründen wird der Stoff dieser Vorlesung in folgender Reihenfolge angeboten:

Wasserstoff, Elemente folgender Gruppen: 1, 17 (+18), 2, 16, 13, 15 und zum Schluß die Kohlenstoffgruppe 14.

Neben wichtigen Verbindungen und Reaktionen dieser Elemente werden – soweit dies noch nicht geschehen – Bindungsfragen behandelt. Ein besonderes Schwergewicht liegt auf der Beschreibung moderner chemisch-technischer Prozesse, die in den Lehrbüchern meist nur stiefmütterlich behandelt werden und teilweise auch veraltet dargestellt werden.

Als begleitende Literatur kann ich nur ein Buch empfehlen, da alle anderen Werke aus diesem Bereich meist zehn Jahre oder noch älter sind oder einen zu speziellen Charakter haben.

*Riedel, Anorganische Chemie, 6. Auflage, 2004*

€ 68,--

Was Sie vielleicht mehr interessieren wird: Dieses ist eine Experimentalvorlesung. Wo immer es möglich und sinnvoll ist, werden charakteristische Versuche zur Chemie der jeweils behandelten Elemente durchgeführt. (Herr Saak)

### 1.0 Wasserstoff

*1.1 Das Atom:* Hinweis auf den Unterschied der Begriffe Atom und Element. Das Element Wasserstoff liegt als  $H_2$ -Molekül(e) vor.

Der Wasserstoff besitzt die einfachste Struktur aller Atome. Er besitzt ein Proton im Kern und ein Elektron in der Hülle. Bisher galten die Ladungen von Elektron (-1) und Proton (+1) als

Elementarladungen, d.h., als die kleinstmöglichen Ladungen. Seit der theoretischen Voraussage und dem späteren Nachweis der Quarks gilt diese Annahme nicht mehr. Quarks von  $Q = \text{Dreikäsehoch}$  aus James Joyce "Finnegans Way". Von den sechs Quarks sind zwei für den Aufbau der Atomkerne von Bedeutung: up-Quark (u) (Ladung  $\pm 2/3$ ) und down-Quark (d) (Ladung  $\pm 1/3$ ) der ehemaligen Elementarteilchen. Die Kernbausteine sind folgendermaßen zusammengesetzt:

Proton: udu ( $+2/3 / -1/3 / +2/3$ ) = 1

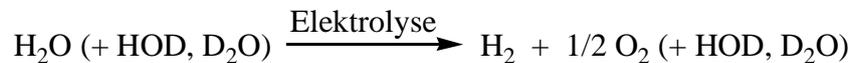
Neutron: dud ( $-1/3 / + 2/3 / -1/3$ ) = 0

Bei Wasserstoff existieren, bedingt durch den zusätzlichen Einbau von einem bzw. zwei Neutronen in den Kern, die Isotope

Nuklid	${}^1_1\text{H}$	${}^2_1\text{H}$ (D = Deuterium)	${}^3_1\text{H}$ (T = Tritium)
rel. Häufigkeit/%	99,985	0,015	–
Masse/u	1,007825	2,0140	3,01605

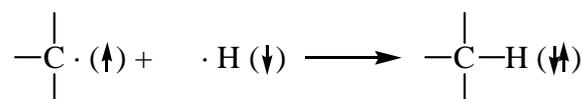
Die Verteilung von  $\text{D}_2\text{O}$  auf der Erde ist sehr unterschiedlich. So ist am Äquator zweimal mehr  $\text{D}_2\text{O}$  vorhanden als an den Polen. Tritium ist außerordentlich selten. An natürlichem Vorkommen sollen nur 3,5 kg vorliegen, d.h. auf  $10^{18}$  H-Atome kommt ein T-Atom.

Für eine Reihe vergleichender Untersuchungen ist es oft wünschenswert, anstelle der „normalen“ Wasserstoffverbindungen die entsprechenden deuterierten Substanzen zur Verfügung zu haben. Das hierzu in angereicherter oder reiner Form benötigte Deuterium lässt sich am einfachsten über die Wasserelektrolyse gewinnen. Bei dieser Art der „Isotopentrennung“ wird zunächst das leichte Wasser zersetzt, womit sich im Elektrolysegefäß die Verbindungen HOD und  $\text{D}_2\text{O}$  (schweres Wasser) anreichern.



Siehe auch später.

Sowohl das Elektron als auch das Proton des  ${}^1\text{H}$ -Atoms besitzen einen Spin (Elektron-, Kernspin). Während sich jedoch der Elektronenspin bei der Elektronenpaarbindung zu Null kompensiert, bleibt der Nukleonenspin auch nach der Verbindungsbildung erhalten:



Ebenso wie mit dem Elektronenspin ist mit dem Kernspin ein magnetisches Moment verknüpft. Diese Stoffeigenschaft hat in der neueren Chemie mit der  ${}^1\text{H}$ -Kernresonanzspektroskopie eine dominierende Bedeutung bei der Konstitutionsaufklärung wasserstoffhaltiger Verbindungen erlangt. Eine ausführliche Behandlung der Kernresonanzspektroskopie (NMR-Spektroskopie) wird später erfolgen. (siehe auch Kernspin-Tomographie).

Schwierig ist die Einordnung des Wasserstoffs in das Periodensystem. Zusammen mit Helium bildet er eine eigene, die 1. Periode. Während das Helium aufgrund seiner abgeschlossenen Elektronenschale eindeutig den Edelgasen zuzurechnen ist, lässt sich der Wasserstoff aufgrund seines einen Außenelektrons und nach seinem Redoxverhalten sowohl zu den Alkalimetallen als „leichtestes Alkalimetall“ oder auch, da ihm nur ein Elektron zur abgeschlossenen Schale fehlt, zu den Halogenen und zwar als „schwerstes Halogen“

zuordnen. Wie der Gang in den Elektronegativitäten demonstriert, ist die letztgenannte Zuordnung wohl die bessere (vgl. auch Redoxverhalten des Wasserstoffs).

<u>Alkalimetalle</u>		<u>Halogene</u>	
H	$\chi = 2,1$	F	$\chi = 4,0$
Li	1,0	Cl	3,0
Na	0,9	Br	2,8
K	0,8	I	<u>2,4</u>
Rb	0,8	H	2,1
Cs	0,7		

### 1.2 Das Molekül, Vorkommen, Gewinnung

Bei Normalbedingungen, 293 K, 1 bar, tritt Wasserstoff nicht atomar, sondern im energieärmsten Zustand des H<sub>2</sub>-Moleküls auf, das gleichzeitig die einfachste chemische Verbindung darstellt. Durch das Fehlen eines Dipolmomentes treten im kondensierten Zustand zwischen den verschiedenen H<sub>2</sub>-Molekülen nur die schwachen Dispersionskräfte auf, die den niedrigen Schmelz- und Siedepunkt bedingen:

$$F_p(\text{H}_2) = 14,2 \text{ K}, K_p(\text{H}_2) = 20,3 \text{ K}$$

#### Vorkommen

In der bisher untersuchten Lithosphäre, der Atmosphäre und der Hydrosphäre gehört Wasserstoff mit einem natürlichen Vorkommen von ~ 1 Massenprozent, aber immerhin 15 Atomprozenten, zu den häufig auftretenden Elementen. Für das Universum gilt sogar die Abschätzung, dass von 100 Atomen 90 Atome Wasserstoffatome sind. Eine Gegenüberstellung häufiger Elemente in unserem engeren Kenntnisbereich und im Universum bringt die folgende Tabelle:

Angaben in Atome/100 Atome

<u>Erforschter Teil der Erde</u>		<u>Universum</u>	
O	55,1	H	90
Si	16,3	He	9,1
H	15,4	O	0,057
Al	5,0	N	0,042
Na	2,0	C	0,021
Fe	1,5	Ne	0,003
Ca	1,5	Si	0,003
Mg	1,4	Mg	0,002
K	1,1	Fe	0,002
Ti	0,2		

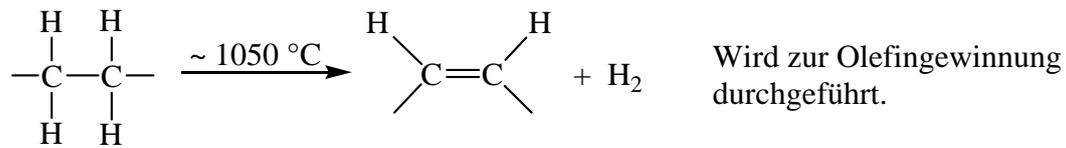
Hinweis auf die Änderung der Reihenfolge bei Angabe in Massenprozenten, d.h. g/100 g.

Auf dem uns zugänglichen Teil der Erde (Atmo-, Hydro-, Litosphäre) tritt Wasserstoff als Wasser, Metallhydroxid (bzw. oxidhydrat), Kohlenwasserstoff usw. auf.

#### Gewinnung

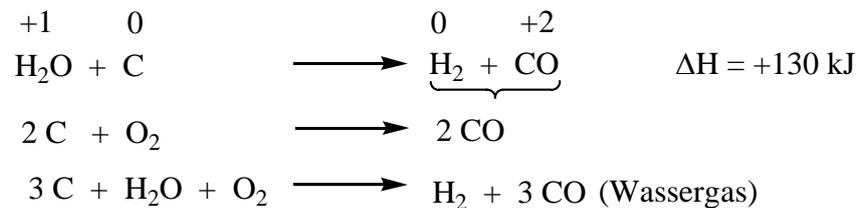
Es existieren standortabhängig verschiedene technische Prozesse, die entweder direkt der H<sub>2</sub>-Erzeugung dienen oder bei denen H<sub>2</sub> als willkommenes Nebenprodukt anfällt. Erwähnt seien

die noch zu diskutierende Chloralkali-Elektrolyse und die Dampfspaltung von Erdöl und Erdölfractionen, die H<sub>2</sub> als Nebenprodukt liefern.

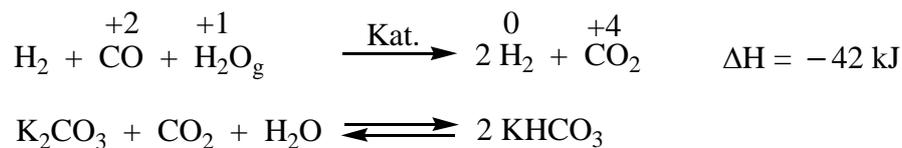


Für die gezielte Gewinnung bietet sich die Reduktion des in großen Mengen vorhandenen Wassers an:

(a) Reduktion mit Kohlenstoff (Koks) 18% (Kohlevergasung)

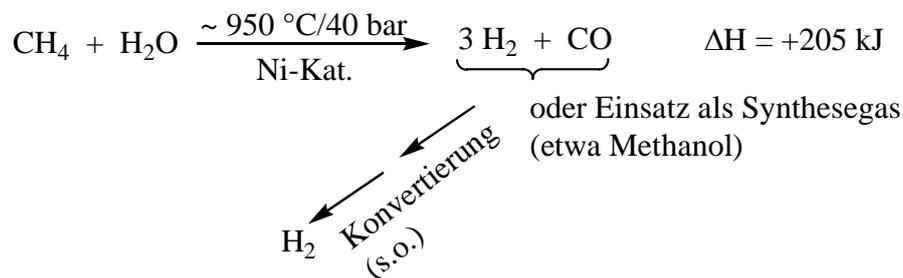


Konvertierungsreaktion



Das Gasgemisch aus der Konvertierung wird unter Druck in K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösungen oder in andere Basen geleitet, wobei das CO<sub>2</sub> als KHCO<sub>3</sub> gebunden wird und aus diesen wieder freigesetzt werden kann.

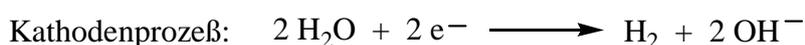
(b) Steam-reforming (von Methan und Erdölfractionen), derzeit wichtigstes Verfahren (77%):



(c) Wasserelektrolyse (Zusatz eines Elektrolyten, vornehmlich NaOH, 3%)

**Versuche:** H<sub>2</sub>O-Elektrolyse

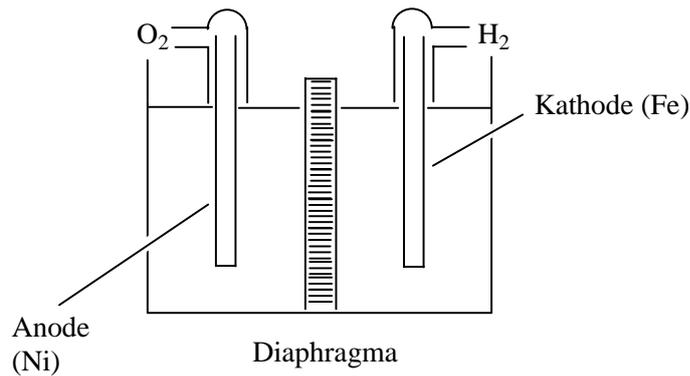
**Seifenblasen → Knallgasreaktion**



$t_{\text{Elektrolyse}} \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$

$U_K \sim 1,9 - 2,3 \text{ V}$

Energiebedarf:  
 $\sim 5 \text{ kWh/m}^3 \text{ H}_2$



### Lerne Chemie aus der Tageszeitung

*Rheinische Post, 2003.*

*Wollten wir Wasser selber machen, wir müssten Sauerstoff und Wasserstoff miteinander verheiraten, träge Teilchen, die sich gar nicht zueinander hingezogen fühlen. Es bedarf Unmengen von Energie, sie eines Besseren zu belehren. Und die kann keiner bezahlen.*

Diese Art der  $\text{H}_2$ -Gewinnung kommt nur in Frage, wenn durch Standortvorteile billiger elektrischer Strom zur Verfügung steht. Im Hinblick auf die mögliche zukünftige Bedeutung des Wasserstoffs zum Transport und zur Speicherung von Energie, zur Wärme und Stromerzeugung, als Kraftstoff und als Rohstoff für chemische Synthesen werden weltweit Alternativen zur Wasserspaltung durch Elektrolyse untersucht. Besonders in Betracht kommt hierbei die *thermische Zersetzung von Wasser*, die allerdings Temperaturen oberhalb von  $2500 \text{ }^\circ\text{C}$  erfordert. Als Wärmequelle sind die Hochtemperatur-Kernreaktoren in der Diskussion, mit denen jedoch wegen der Helium-Austrittstemperatur von ca.  $950 \text{ }^\circ\text{C}$  die Wasserspaltung nicht in einem Verfahrensschritt möglich ist.

Daher sind die Vielzahl *thermodynamischer Kreisprozesse* ausgearbeitet worden, die durch eine Gemeinsamkeit verbunden sind, dass bei ihnen die Wasserzersetzung unter Einschluss der Rückgewinnung aller Reaktionspartner weit unterhalb von  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  abläuft. Beispiel: Fe/Cl-Cyclus.

Reaktion	Temperatur/max.
$6 \text{ FeCl}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 12 \text{ HCl} + 2 \text{ H}_2$	$650 \text{ }^\circ\text{C}$
$2 \text{ Fe}_3\text{O}_4 + 3 \text{ Cl}_2 + 12 \text{ HCl} \longrightarrow 6 \text{ FeCl}_3 + 6 \text{ H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$200 \text{ }^\circ\text{C}$
$6 \text{ FeCl}_3 \longrightarrow 6 \text{ FeCl}_2 + 3 \text{ Cl}_2$	$420 \text{ }^\circ\text{C}$
$2 \text{ H}_2\text{O} \longrightarrow 2 \text{ H}_2 + \text{O}_2$	$t_{\text{max}} = 650 \text{ }^\circ\text{C}$

### Verwendung von Wasserstoff

Produktion (1996):  $400 \cdot 10^9 \text{ m}^3$  oder  $37 \cdot 10^6 \text{ t}$

### Verwendung

Ammoniak Synthese	$\text{N}_2 + 3 \text{ H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{ NH}_3$	45%	
Petrochemie (Entschwefelung, Cracken)		22%	} 38%
Beheizung		16%	
Methanol-Synthese	$2 \text{ H}_2 + \text{CO} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{OH}$	10%	

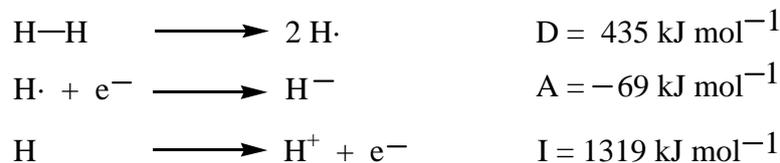
Ein Problem stellt die Speicherung von Wasserstoff dar. Möglich, aber teuer ist die Bildung von Metallhydriden oder von Einlagerungsverbindungen, z.B.

MgH<sub>2</sub>: Freisetzung von H<sub>2</sub> bei 300 °C

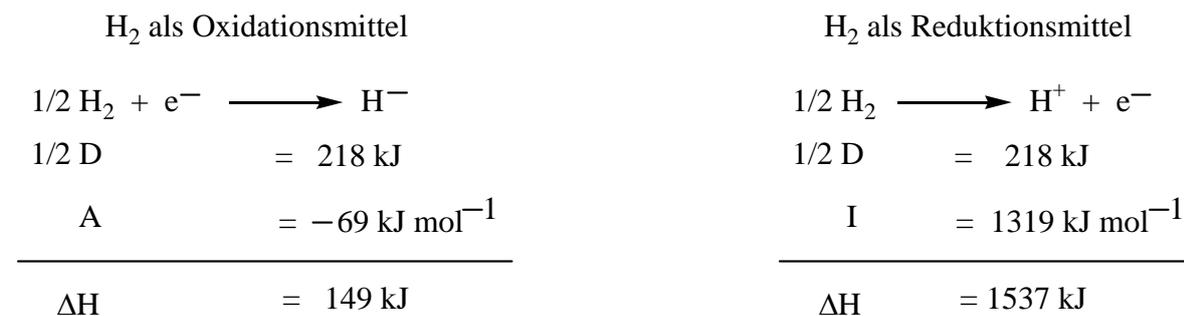
LaNi<sub>5</sub>: Freisetzung schon bei 20 °C

### 1.3 Das Redox-Verhalten des Wasserstoffs

Die Chemie des Wasserstoffmoleküls ist durch drei Energiegrößen geprägt:

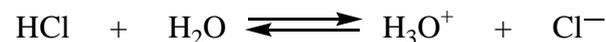


Zunächst einmal bedingt die hohe Bindungsenergie, dass das Wasserstoffmolekül, abgesehen von Ausnahmen, nicht sonderlich reaktiv ist. Meist muß zur Einleitung einer Reaktion eine beträchtliche Aktivierungsenergie aufgebracht werden, die durch Verwendung von Katalysatoren allerdings stark gesenkt werden kann (Pd, Pt). Die Bildung des Hydridions (aus H<sub>2</sub>) ist schwach, die des H<sup>+</sup>-Ions extrem endotherm:

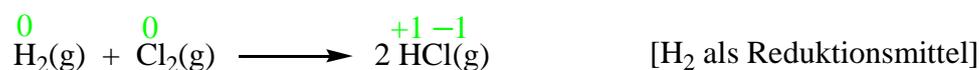
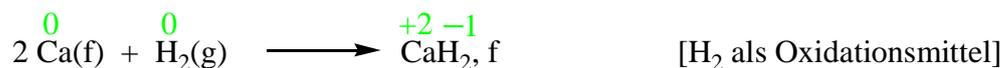


Der hohe positive Zahlenwert der letztgenannten Reaktion indiziert, dass bei chemischen Reaktionen freie Protonen (H<sup>+</sup>-Ionen) nicht auftreten sollten, sondern lediglich eine Protonenübertragung stattfinden sollte.

Realisiert ist dies im instruktiven Beispiel der Säure-Base-Reaktionen nach dem Brönsted-Konzept:



Versuche: Ca + H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub>



**jedoch nur Ausbildung  
kovalenter Bindungen**

#### 1.4 Binäre Hydride **Differenzierung nach $\chi$ der Bindungsparameter**

Die meisten Elemente bilden mit Wasserstoff *binäre Verbindungen*, die unabhängig von der Art der chemischen Bindung allgemein als Hydride bezeichnet werden. Man differenziert zwischen:

a) *Ionische oder salzartige Hydride* (Hydride im engeren Sinne)

Sie enthalten als Baustein das  $\text{H}^-$ -Ion und zeigen die Eigenschaften salzartiger Festkörper. Ausgebildet werden ionische Hydride von den elektropositiven Metallen der 1. und teilweise auch der 2. Hauptgruppe. Für ihre Struktur ist der Radius des  $\text{H}^-$ -Ions mitbestimmend, der je nach Art des Kations aufgrund der leichten Polarisierbarkeit (Verformbarkeit) schwankt:

$$r_{\text{H}^-} \approx 106 - 137 \text{ pm, zum Vergleich } r_{\text{F}^-} = 136 \text{ pm,}$$

Folgende Strukturen wurden nachgewiesen:

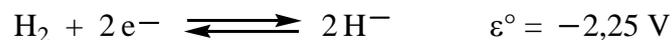
LiH, NaH, KH, RbH, CsH: Steinsalzgitter ( $\text{M}^+, \text{H}^-$ ) $_{\infty}^3$

MgH<sub>2</sub>, CaH<sub>2</sub>, SrH<sub>2</sub>, BaH<sub>2</sub>: PbCl<sub>2</sub>-Gitter ( $\text{M}^{2+}, 2 \text{H}^-$ ) $_{\infty}^3$

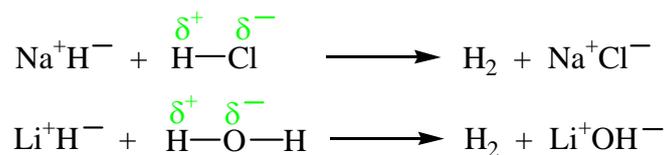
Rutil-Struktur

Bedingt durch ihren ionischen Aufbau besitzen die Schmelzen dieser Hydride elektrische Leitfähigkeit. Bei der elektrolytischen Zersetzung wird der Wasserstoff an der Anode (!) abgeschieden.

Das Hydridion ist eines der stärksten Reduktionsmittel, wie aus dem Halbkettenpotential des nachfolgenden Elektrodenprozesses hervorgeht:



Mit Wasserstoffverbindungen, in denen das H positiv polarisiert ist, reagieren die salzartigen Hydride unter H<sub>2</sub>-Entwicklung:

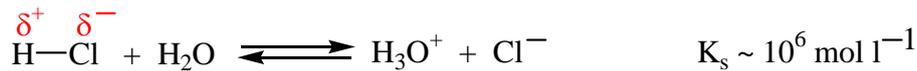


Diese Reaktionsweisen macht man sich zunutze beim Einsatz der Hydride als Reduktionsmittel und spezieller zum Trocknen wasserhaltiger organischer Lösungsmittel, die natürlich keine Reaktion mit dem jeweils verwandten Hydrid eingehen dürfen.

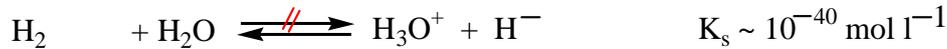
b) *Kovalente Hydride*

Als solche liegen die Wasserstoffverbindungen von Elementen der Gruppen 14. bis 17. vor. Charakterisiert sind sie durch das Auftreten „normaler“ Element-Wasserstoffbindungen, d.h. durch Zweizentren-Zweielektronenbindungen, wie sie üblicherweise durch den Bindungsstrich konkretisiert werden.

In diesen Verbindungen erfährt der Wasserstoff in Abhängigkeit von der Elektronegativität des Bindungspartners eine mehr oder weniger starke Polarisierung, die in wässriger Lösung zur Protonenübertragung und damit als Auftreten als Brönsted-Säure führen kann (**oder auch als Base: NH<sub>3</sub>**).



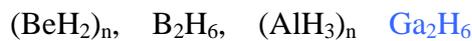
Dagegen



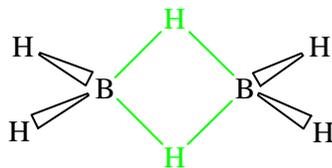
keine nachweisbare Reaktion.

c) *Kovalente Hydride mit Mehrzentrenbindungen bei Elektronenmangel-Verbindungen*

In diese Kategorie fallen Molekül- und Festkörperverbindungen, in denen neben „normalen“ Zweielektronen-Zweizentrenbindungen auch die weniger häufigen Zweielektronen-Dreizentrenbindungen auftreten, z.B.



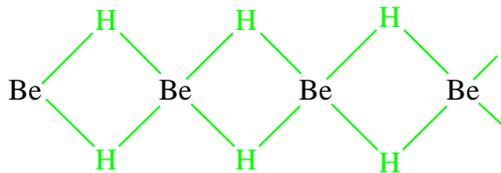
**Diboran:** Drei Elektronen pro Boratom, 1 für jedes H-Atom



— Dreizentren-, Zweielektronenbindung

— Zweizentren-, Zweielektronenbindung

Berylliumwasserstoff: (BeH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>

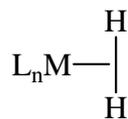


Ausschließlich Dreizentren-, Zweielektronenbindung

CoN(Be) = 4

d) *Metallische Hydride*

werden von einer Reihe von Übergangsmetallen gebildet und daher hier nicht weiter diskutiert. Sie zeigen meist metallische Leitfähigkeit und andere typische Metalleigenschaften, d.h. bei der Einlagerung von Wasserstoff in das Metallgitter bleibt dieses noch weitgehend in Takt. Neuerdings besitzen sie neben der Anwendung in der heterogenen Katalyse Interesse zur Speicherung von Wasserstoff als Energieträger.



e) *H<sub>2</sub>-Komplexe:*

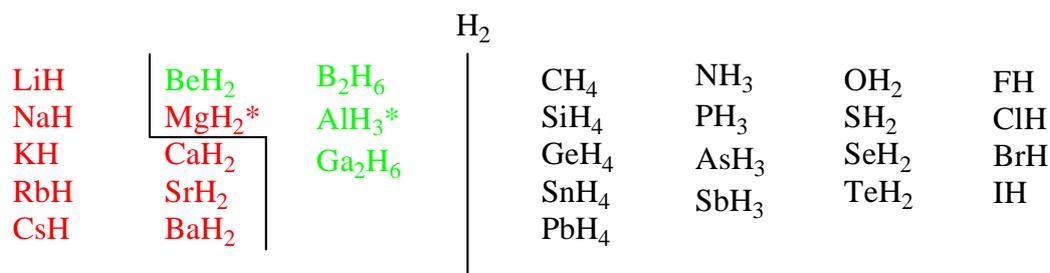
Nachfolgend sind geordnet nach den Bindungstypen die einfachsten binären Hydride der Hauptgruppenelemente zusammengestellt.

Es bedeuten:

(c) — Ionische Hydride

(b) — kovalente Hydride mit Mehrzentrenbindungen

(c) — kovalente molekulare Hydride



\* Übergang zwischen a) und b) \*MgH<sub>2</sub>: Rutil-Struktur, CoN = 6/3

## 2.0 Die Alkalimetalle $n s^1$

Element	Fp/°C	Kp/°C	I <sub>1</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>	χ	ε°/V*	r <sub>Atom</sub> /pm
Li	179	1336	527	1,0	-3,02	155
Na	98	881,5	502	0,9	-2,71	190
K	63,5	756,5	425	0,8	-2,92	235
Rb	39	688	409	0,8	-2,92	248
Cs	28,5	705	378	0,7	-2,92	267

\* für die Halbkette  $M^+ + e^- \rightleftharpoons M \quad \varepsilon^\circ < 0 \text{ V}$

### Aus einem Chemiebuch:

Der schwedische Wissenschaftler Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848) hatte die Idee, für jedes Atom einen Buchstaben zu verwenden: N für Natrium, S für Schwefel usw.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Ionisierungsenergien und der hohen negativen Zahlenwerte für das Elektrodenpotential der angegebenen Halbkette sind alle Alkalimetalle sowohl in der Gasphase als auch in der „wässrigen Lösung“ starke Reduktionsmittel. Bedingt ist dies durch die Elektronenkonfiguration  $n s^1$ , mit der Hauptquantenzahl  $n = 2$  bis  $6$ , da hier durch die Abgabe nur eines Elektrons die Konfiguration des im Periodensystem voranstehenden Edelgases erreicht wird. Am Rande zu erwähnen:  $M^-$  mit  $s^2$ -Konfiguration

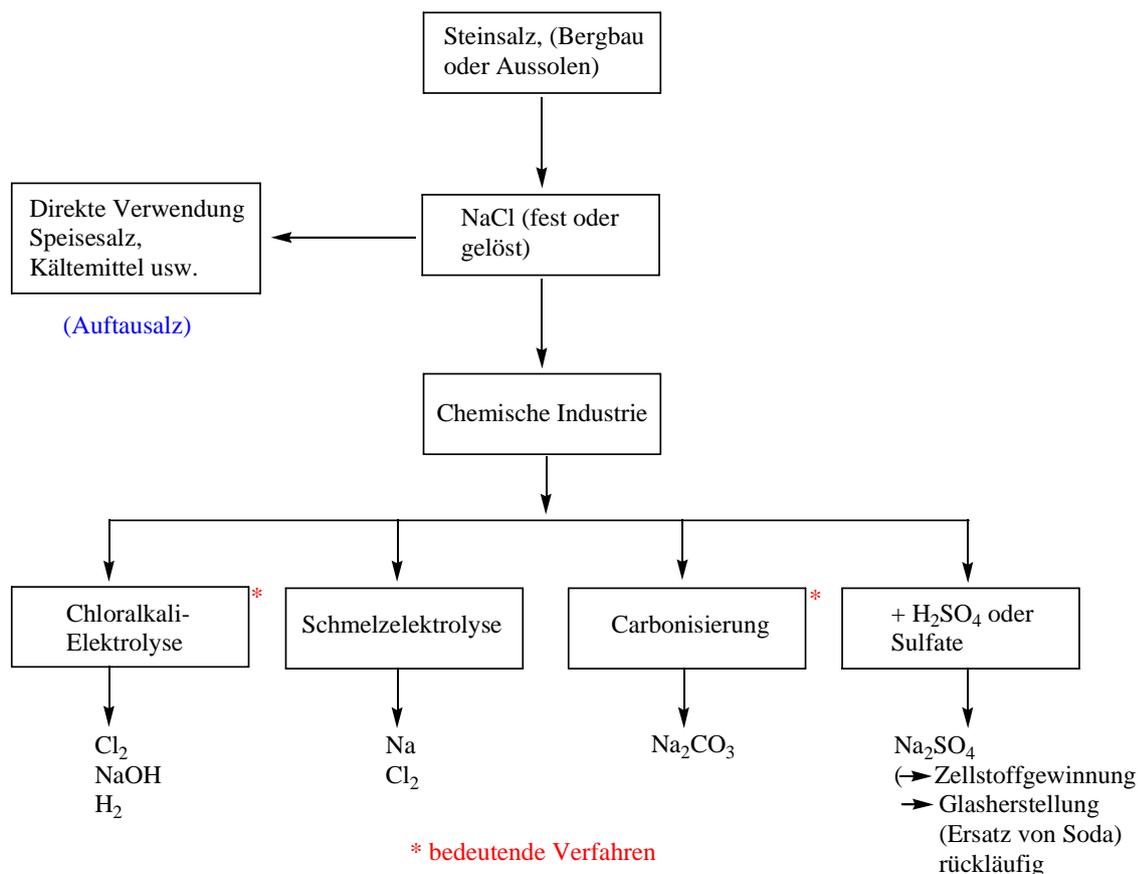
Die kaum differierenden Werte von  $I_1$  und  $\varepsilon^\circ$  implizieren eine weitgehend ähnliche chemische Reaktivität. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wenn auch einige Reaktionen des Lithiums, vornehmlich bedingt durch dessen kleinen Atomradius und besonders Ionenradius (60 pm) von denen der übrigen Alkalimetalle abweichen.

Fast generell besitzen die Alkalimetalle in chemischen Verbindungen die Oxidationszahl +1. Ihre Reaktivität steigt entsprechend den abnehmenden Ionisierungsenergien in Richtung auf die elektropositiveren schwereren Elemente an. Außer -1 in Alkaliden

### 2.1 Die Elemente, Darstellung und Verwendung

Als Ausgangsstoffe für die Gewinnung der Elemente aber auch anderer Produkte bieten sich die in großen Lagerstätten vorkommenden Salze Natriumchlorid und Kaliumchlorid an.

## Steinsalz. Weltproduktion: $190 \cdot 10^6$ t (1993)



### Kommentare aus Tageszeitungen:

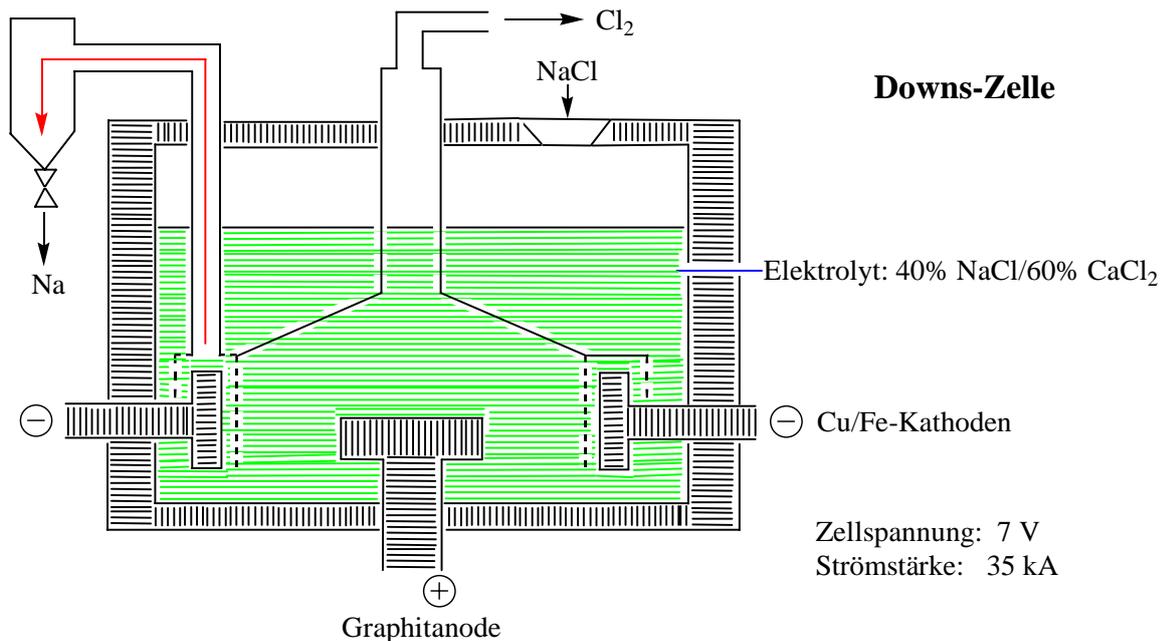
*Arztkoffer gesprengt – Die Polizei hat in der Münchner Fußgängerzone einen verdächtigen herrenlosen Koffer gesprengt. Kurz danach kam der Besitzer zurück – ein Arzt, der den Koffer vergessen hatte. Darin befanden sich Medikamente mit Natriumchlorid, das auch in Sprengstoffen enthalten ist.*

*... stellte die französische Polizei an der Grenze zu Spanien hunderte leere Behälter mit Natriumchlorid sicher. Mit dem Material kann hochexplosiver Sprengstoff hergestellt werden. Die Natriumverbindung werde zwar auch als Pflanzenschutzmittel in der Landwirtschaft verwendet, hieß es, aber nicht in derart großen Mengen. Mit den fünf Tonnen könnten mehr als 100 Autobomben präpariert werden.*

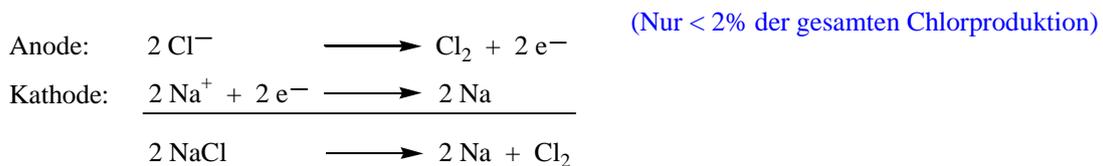
Die reduktive Gewinnung der Alkalimetalle aus ihren Salzen kann wegen des stark elektropositiven Charakters der Metalle (stärkste Reduktionsmittel) kaum auf chemischen, sondern, zumindest im Falle des wichtigsten Metalles dieser Reihe, dem Natrium, technisch nur auf elektrochemischem Wege erfolgen. Genutzt wird heute überwiegend die Schmelzelektrolyse von Natriumchlorid (in wässriger Lösung – vgl. Chloralkalielektrolyse – wird primär vor der Entladung von  $\text{Na}^+$ -Ionen Wasser zersetzt).

### Schmelzelektrolyse von Natriumchlorid

Da sich oberhalb des Kochsalzschmelzpunktes von  $800\text{ }^\circ\text{C}$  das Natrium wegen seiner hohen Flüchtigkeit als Metallnebel abscheidet und damit zum großen Teil verloren geht, wird kein reines  $\text{NaCl}$ , sondern ein tiefer schmelzendes Gemisch aus ca. 40%  $\text{NaCl}$  und 60%  $\text{CaCl}_2$ ,  $F_p \approx 580\text{ }^\circ\text{C}$ , bei  $600 - 650\text{ }^\circ\text{C}$  in der Downs-Zelle elektrolysiert.



### Halbreaktionen



Erzeugung von Natrium: Beispiel USA: 1970: 155 000 t, 1996: 24 000 t. Diese drastische Abnahme erklärt sich aus dem Verbot von verbleitem Benzin in vielen Ländern. Verwendung für:

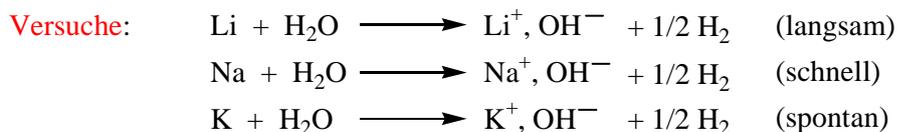
- (a) Antiklopfmittel (kaum noch eingesetzt)  
 $4 \text{NaPb} + 4 \text{C}_2\text{H}_5\text{Cl} \rightarrow \text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4 + 4 \text{NaCl} + 3 \text{Pb}$
- (b) Herstellung von NaH, NaBH<sub>4</sub> (Reduktionsmittel)
- (c) Metallgewinnung, z.B. (schwer reduzierbare Metalle)  
 $\text{TiCl}_4 + 4 \text{Na} \rightarrow \text{Ti} + 4 \text{NaCl}$  (Meist wird jedoch Mg verwendet)
- (d) Kühlmittel für schnelle Brüter: Vorteile: Hoher Siedepunkt, günstige Wärmeübertragung, geringe Neutronenabsorption.

Kommerzielle Bedeutung der Alkalimetalle: Na >> Li > K > Cs > Rb

### Chemische Reaktivität

Fast alle Reaktionen der Alkalimetalle laufen auf eine Reduktion des Partners hinaus, wobei sie selbst zu den entsprechenden Kationen oxidiert werden.

### Reaktionen mit aciden Wasserstoffatomen



Die im Versuch angeführten Reaktionen machen die Verwendung von metallischem Natrium zur Trocknung organischer Lösungsmittel verständlich (evtl. Ether mit Na-Draht zeigen), wobei sich dessen Einsatz allerdings auf nicht H-acide, halogenfreie Substanzen beschränkt.

**Versuch:**  $\text{CCl}_4 + \text{Na/K-Legierung} \longrightarrow \text{Explosion}$

Ebenfalls nicht in Frage kommen Alkohole, da diese analog dem Wasser, wenn auch langsamer zu den Alkanolaten reagieren (Vernichtung von Alkalimetallrückständen).

**Versuche:**  $\text{H}_3\text{COH} + \text{Li} \longrightarrow \text{H}_3\text{COLi} + 1/2 \text{H}_2$  Li-methanolat  
 $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{Na} \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{ONa} + 1/2 \text{H}_2$  Na-ethanolat

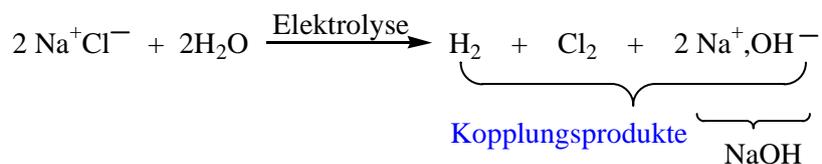
Die Alkanolate, die in ihrer Konstitution den Hydroxiden ähneln, sind in nichtwäßrigen Lösungsmitteln starke Basen.

### 2.3 Technisch wichtige Verbindungen der Alkalimetalle

Als Ausgangsbasis zur Gewinnung von Schwerchemikalien mit den Alkalimetallen als Teilkomponenten dienen die schon angeführten Salze NaCl und KCl .

a) Natriumhydroxid  $> 45 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  (Westliche Welt)

Gewinnung neben dem mindestens ebenso wichtigen Kopplungsprodukt Chlor durch die Chloralkalielektrolyse (Details bei der Chlorgewinnung)

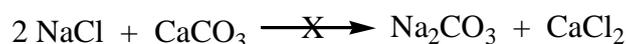


Verwendung von Natriumhydroxid und Natronlauge

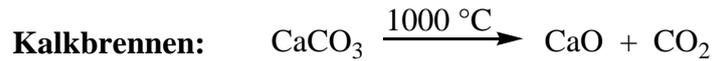
Chemie	57%
Bauxitaufschluß (s. dort)	5%
Herstellung von Zellstoff, Papier, Kunstseide	8%
Glas- und Waschmittelherstellung	11%
u.v.a.	

b) Natriumcarbonat (Soda): Produktion 1995: ca.  $30 \cdot 10^6 \text{ t}$

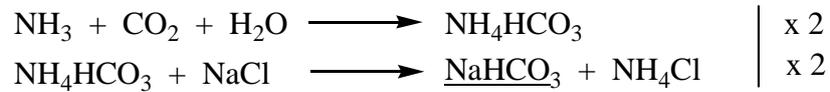
Gewinnung nach dem Ammoniak-Soda-Verfahren (**Solvay-Prozeß**) fast ausschließlich angewandt, außer in den USA und Mexiko mit natürlichem Vorkommen  $\sim 11 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ . Als billige Ausgangsmaterialien für die beiden Hälften des Salzes  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  bieten sich als  $\text{Na}^+$ -Lieferant wiederum das Kochsalz, als  $\text{CO}_3^{2-}$ -Quelle das in riesigen Mengen verfügbare  $\text{CaCO}_3$  an. Leider ist die direkte Umsetzung zwischen diesen Stoffen wegen der ungünstigen Löslichkeitsverhältnisse nicht verifizierbar.



Die Idee des Solvay-Prozesses war und ist es, diese nicht ablaufende Reaktion über verschiedene Zwischenschritte doch zu realisieren. Ermöglicht wird das gesamte Verfahren durch die geringe Löslichkeit von Natriumhydrogencarbonat in Ammoniumchlorid-Lösungen. Reaktionen:



In eine nahezu gesättigte NaCl-Lösung wird zunächst Ammoniak und dann CO<sub>2</sub> eingeleitet:



Das auskristallisierte NaHCO<sub>3</sub> wird abgetrennt und anschließend in Drehrohröfen in die Soda übergeföhrt (Calcinieren):

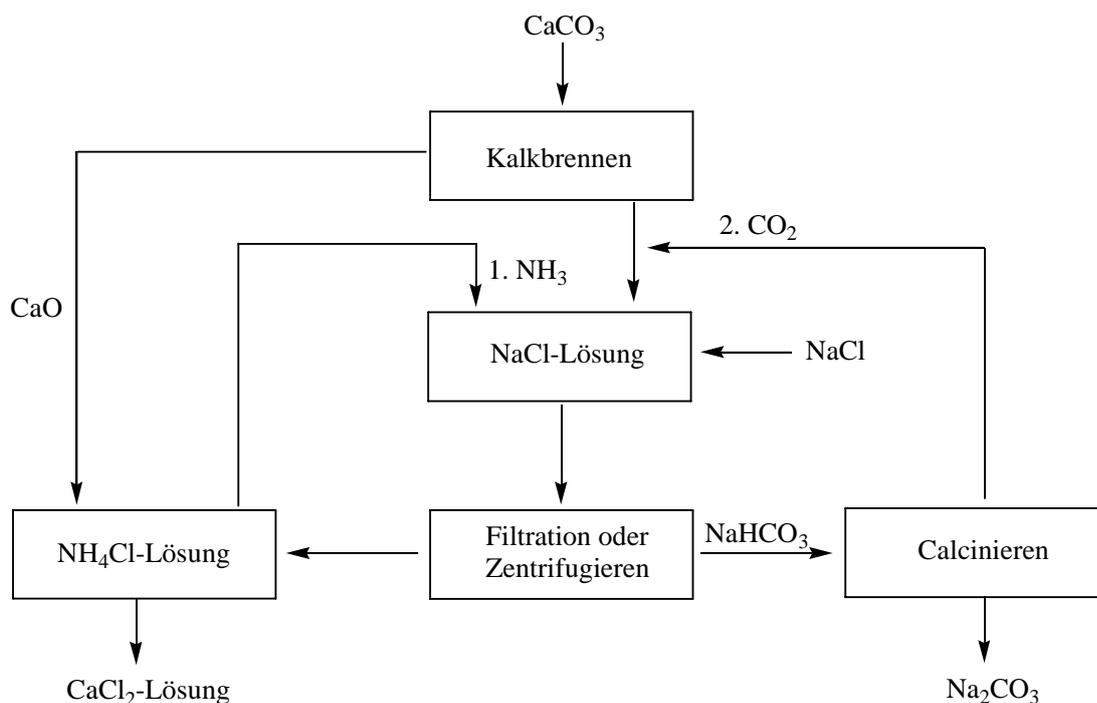


Das zur Hälfte beim Calcinieren wieder freigesetzt CO<sub>2</sub> wird in den Ausgangsprozess zurückgeleitet. Das Ammoniak kann nahezu quantitativ durch Umsetzen der NH<sub>4</sub>Cl-Lösung mit dem bei der CO<sub>2</sub>-Darstellung erhaltenen gebrannten Kalk zurückerhalten und erneut in den Kreislauf eingebracht werden.



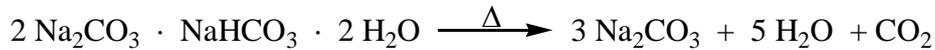
Das Calciumchlorid stellt das einzige Nebenprodukt oder Abfallprodukt der Umsetzungsfolge dar. Die resultierende Endlösung hat keinen Verwendungszweck. Sie wird meist zunächst in großen Schlammteichen gesammelt und die klaren Lösungen den Vorflutern zugeföhrt, was auf jeden Fall eine erhebliche Umweltbelastung darstellt.

### Blockdiagramm des Solvay-Prozesses



In geringer Menge wird die anfallende CaCl<sub>2</sub>-Lösung durch Abdampfen des Wassers in das feste Salz überführt, das aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften beim Straßenbau in trockenen Ländern zur Staubbindung eingesetzt wird.

In den USA, Mexiko und Ägypten findet sich mit dem Tronasalz eine Art Natursoda, die durch Erhitzen (Calcinieren) in Soda umgewandelt wird.



Jahreserzeugung:  $\sim 11 \cdot 10^6$  t, Reserven (USA):  $40 \cdot 10^9$  t

**Verwendung von Soda:** Natriumcarbonat ist eine der meist verwendeten Chemikalien in der Industrie.

Glasindustrie: 50 % (Zur Erzeugung von Glasflaschen – Na<sub>2</sub>O-Lieferant) und als Flussmittel

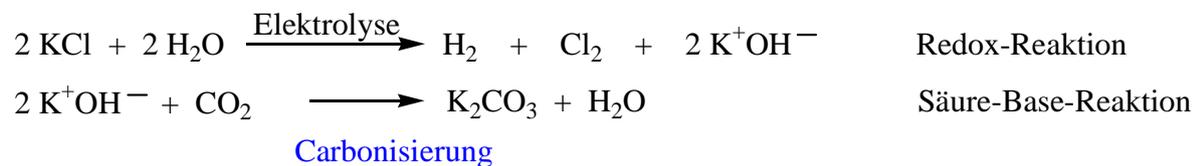
Chemische Industrie: 20 % (Natriumphosphat u.a. Salze)

Waschmittelindustrie: Erzeugung von Seifen und Detergentien sowie Wasserenthärtung)

c) *Kalium, KOH, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Pottasche)*

Metallisches Kalium ist nicht sehr bedeutend: Weltproduktion nur  $500 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ . Anders verhält es sich mit KOH (Weltproduktion  $0,8 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ) und auch K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.

Zur Gewinnung von Kaliumcarbonat ist ein dem Solvay-Verfahren analoger Prozess nicht möglich, da das Kaliumhydrogencarbonat eine zu hohe Löslichkeit in NH<sub>4</sub>Cl-Lösungen besitzt. In Deutschland wird diese Verbindung fast ausschließlich auf folgendem umweltfreundlichen Wege hergestellt: Man elektrolysiert wässrige Kaliumchloridlösungen und leitet in diese CO<sub>2</sub> ein (Carbonisierung).



Verwendung findet Kaliumcarbonat vornehmlich in der Glas- und Emailindustrie, Schmierseife, hochwertige Linsen.

#### 2.4 *Den Alkalien verwandte Ionen*

„Pseudoalkalimetall-Kationen“

Eine Reihe einwertig positiver Ionen mit Radien, die im Bereich von K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, Cs<sup>+</sup> liegen, entsprechen in der Löslichkeit ihrer Verbindungen und in den Kristallstrukturen ihrer Salze häufig den Alkalimetallionen.

<u>Alkalimetallionen</u>		<u>Verwandte Ionen</u>	
M <sup>+</sup>	r/pm	M <sup>+</sup>	r/pm
K <sup>+</sup>	133	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	143
Rb <sup>+</sup>	148	Tl <sup>+</sup>	151
Cs <sup>+</sup>	169		

vgl. auch Cp<sub>2</sub>Fe<sup>+</sup>      PH<sub>4</sub><sup>+</sup>  $\approx$  280  
                   Cp<sub>2</sub>Co<sup>+</sup>      AsH<sub>4</sub><sup>+</sup>

So verhält sich das Ammoniumion in der Analytik sehr ähnlich dem Rubidium und dem Kalium-Ion und kann das Vorliegen des letztgenannten vortäuschen. Bei Fällung von  $K^+$ -Verbindungen müssen die Ammoniumsalze daher vorher abgeraucht werden.

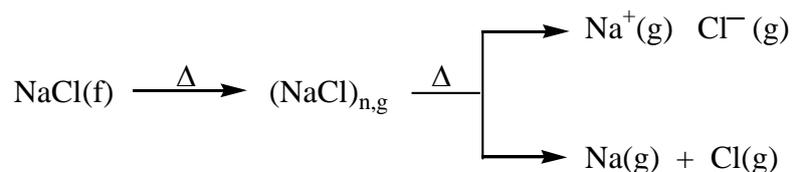
Positiv einwertige Ionen des Typs  $NR_4^+$ ,  $AsR_4^+$  oder  $PR_4^+$  mit  $R = \text{Alkyl- oder Arylgruppen}$  werden als großvolumige Kationen zur Stabilisierung labiler Anionen benutzt. Daneben Organometallkomplexe einiger Übergangsmetalle, z.B.  $Cp_2Co^+$  usw.

## 2.5 *Flammenfarben und Flammenphotometrie*

### Versuch: Flammenfarben der Alkalimetalle

Die Alkalimetallatome aber nicht ihre Ionen (!) liefern Emissionsspektren in Form von Linienspektren mit ganz charakteristischen Banden im sichtbaren Bereich. Das Zustandekommen der Emissionsspektren von festen oder gelösten Alkalimetallsalzen ist folgendermaßen zu verdeutlichen.

Durch die Flammentemperatur, beispielsweise Acetylen/Luft  $\approx 2300\text{ }^\circ\text{C}$ , Acetylen/ Sauerstoff  $\approx 3100\text{ }^\circ\text{C}$ , werden die im Gitter oder in der Lösung vorhandenen Ionen als Cluster wie  $(NaCl)_n$  in die Gasphase übergeführt. Durch homolytische Bindungsspaltung bilden sich hieraus Na- und Cl-Atome. Daneben findet natürlich auch Heterolyse zu Ionenpaaren wie etwa  $Na^+Cl^-$  statt. Da jedoch Ionen wegen des hohen Betrags von  $I_2$  durch die Temperaturenergie der Flamme kaum anregbar sind und zudem keine Banden im sichtbaren Teil liefern, können sie unberücksichtigt bleiben.

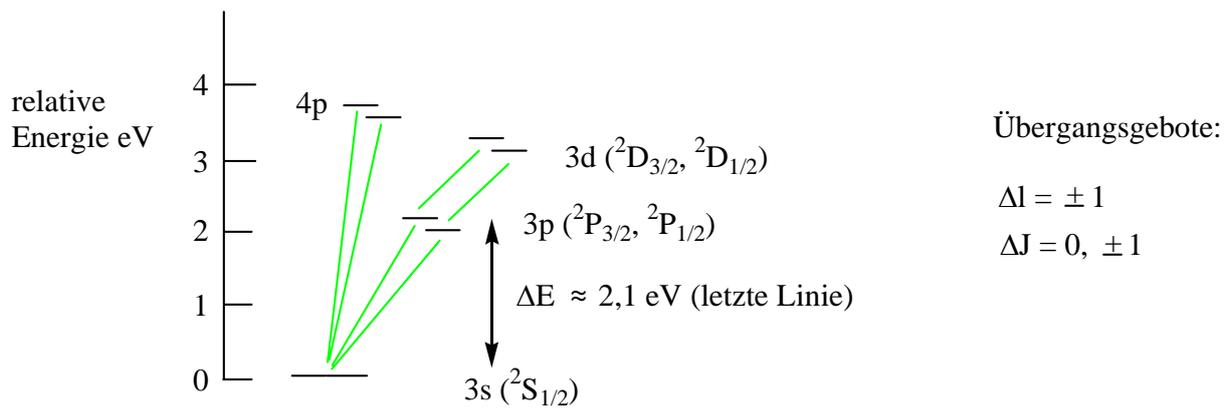


Das in der Flamme vorliegende Na-Atom besitzt ein Elektron in einem  $3s$ -Zustand ( $^2S_{1/2}$ ), das durch die  $kT$ -Energie in einen energetisch höher liegenden angeregten Zustand wie etwa  $3p$ ,  $4p$  usw. übergeführt werden kann.

Beim Zurückfallen in den stabilen Grundzustand wird Strahlung emittiert, wobei im Falle des Natriums der Übergang  $3p \rightarrow 3s$  (korrekter die Übergänge  $^2P_{3/2}$  bzw.  $^2P_{1/2} \rightarrow ^2S_{1/2}$ ) die im sichtbaren Bereich liegende gelbe Grundlinie(n) liefert.

### Energiedifferenz für diesen Übergang:

$$\begin{aligned} \Delta E &= h \cdot \nu = h \cdot \frac{c}{\lambda} & h &= 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \\ \Delta E(1) &= 3,375 \cdot 10^{-19} \text{ J} & c &= 3 \cdot 10^8 \text{ m} \\ \Delta E(2) &= 3,372 \cdot 10^{-19} \text{ J} & \lambda_{(1)} &= 5,890 \cdot 10^{-7} \text{ m} \\ &\approx 2,106 \text{ eV-Atom}^{-1} & \lambda_{(2)} &= 5,896 \cdot 10^{-7} \text{ m} \end{aligned}$$



### Ausschnitt aus dem Termschema des Natriums

Welche Übergänge tatsächlich auftreten hängt primär von der Flammentemperatur ab. Im Allgemeinen sind nur solche im Bereich bis 4 eV von Bedeutung.

Zur quantitativen Erfassung der Alkalimetalle aber auch von Ca, Sr, Ba und Bor wird eine verdünnte Lösung in die Flamme gesprüht und die Intensität der für die jeweilige Atomsorte charakteristischen Bande mit einer Photozelle bestimmt. Die Konzentration wird dann über eine Eichkurve ermittelt.

Ganz ähnlich wie die Flammenphotometrie arbeitet die Atomabsorptions-Spektroskopie (AAS), mit deren Hilfe nahezu alle Elemente des Periodensystems quantitativ-analytisch erfassbar sind.

### 3.0 Die Halogene

Charakteristische physikalische Daten:

	$I_1/\text{kJ mol}^{-1}$	$\chi$	$\epsilon^\circ/\text{V}^*$	$D/\text{kJ mol}^{-1} \text{X}_2^{**}$
F	1699	4,0	2,85	155
Cl	1262	3,0	1,36	243
Br	1149	2,8	1,06	193
I	1016	2,4	0,54	151

für die Halbkette  $\text{X}_2 + 2\text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{X}^- \quad \epsilon^\circ > 0 \text{ V}$

\*\* für die Reaktion  $\text{X}_{2,\text{g}} \rightarrow 2 \text{X}_{\text{g}}$

Valenzelektronenkonfiguration:  $n s^2 n p^5$  mit  $n = 2(\text{F})$  bis  $5(\text{I})$

Zur Erreichung der Edelgaskonfiguration fehlt den Halogenatomen nur ein Elektron.

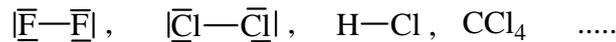
Auffällig ist, dass bei den Bindungsdissoziationsenergien die Werte von Chlor bis Iod monoton abnehmen. Bei Fluor, für das man eigentlich den höchsten Zahlenwert erwarten sollte, ist D jedoch unerwartet klein. Bedingt ist dies durch die kurze F–F-Bindungslänge, bei der die abstoßenden Kräfte der freien Elektronenpaare am stärksten wirksam werden.

Man vergleiche:

	$ \text{F}-\text{F} $	$\text{O}-\text{O}$	$\text{N}-\text{N}$	$\text{C}-\text{C}$
d/pm	144	146	150	154
D/kJ mol <sup>-1</sup>	155	213	246	368

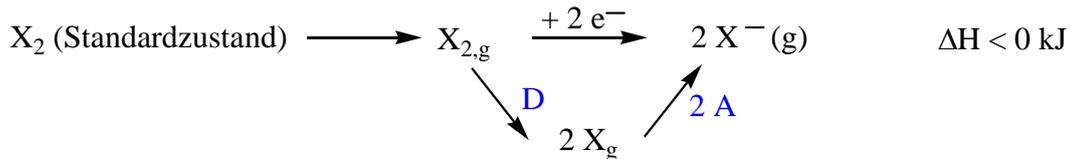
Die Edelgaskonfiguration kann erreicht werden durch:

a) durch Bildung einer kovalenten Bindung, z.B.

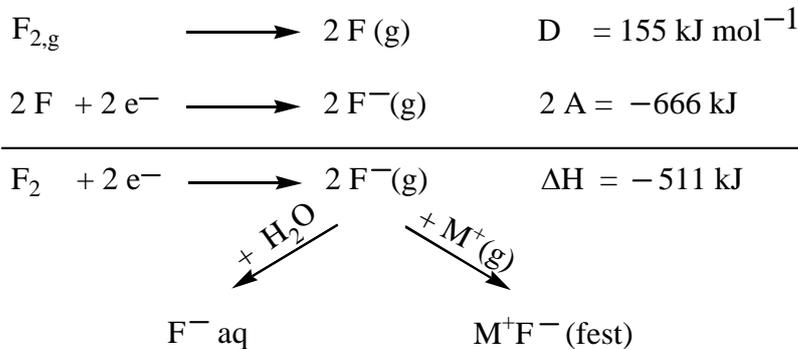


b) Ionenbildung

Diese erfolgt aufgrund der kleinen Bindungsenergien der X–X-Bindungen (D) und der recht hohen Elektronenaffinitäten (A) wie folgendes Schema zeigt exotherm summiert über beide Teilschritte:



**Beispiel:**



Der negative Zahlenwert für diese fiktive Gasphasenreaktion wie auch die positiven Halbkettenpotentiale implizieren, dass die Halogene starke Oxidationsmittel sind.

Tatsächlich ist **Fluor das stärkste Oxidationsmittel** unter den Elementen. In Richtung auf die schwereren Halogene nimmt das Oxidationsvermögen (vgl.  $\varepsilon^\circ$ -Werte) allerdings abgestuft ab.

### 3.1 Die Elemente: Vorkommen, Gewinnung

Die hohe Reaktivität der Halogene bedingt, dass sie nicht elementar, sondern gebunden an andere Elemente in der Natur vorkommen. Beispiele für nutzbare Salze:

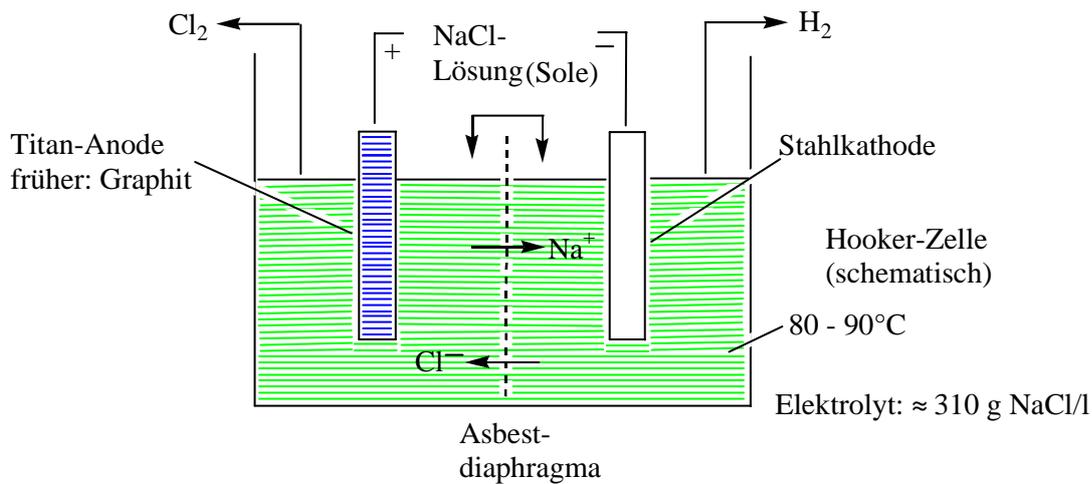
- F:  $\text{CaF}_2$  (Flussspat),  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$  (Kryolith)
- Cl:  $\text{NaCl}$  (Steinsalz),  $\text{KCl}$  (Sylvin),  $\text{KCl} \cdot \text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  (Karnallit)
- Br: Begleiter der Chloride, etwa  $\text{KBr} \cdot \text{MgBr}_2$  (Bromkarnallit)
- I:  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ,  $\text{NaI}$

Die einzelnen Gewinnungsmethoden sind durch das unterschiedliche Redoxvermögen weitgehend festgelegt.

**Chlor:** Chloralkali-Elektrolyse (97% der Welterzeugung)

70% aller chemischen Produkte werden nach Synthesen erzeugt, in denen ein oder mehrere Umsetzungsschritte über chlorierte Verbindungen verlaufen. Chlor wird weltweit in einem Umfang von ca.: Westliche Welt 1995:  $42 \cdot 10^6$  t, 2000 ~  $50 \cdot 10^6$  t, elektrochemisch nach drei Verfahren gewonnen:

a) Diaphragma-Verfahren (vornehmlich in den USA)



Versuch. Diaphragma-Verfahren durchführen und Nachweis von  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NaOH}$



Wegen des zu hohen Abscheidungspotentials (s. nachher) wird kein  $\text{Na}^+$  sondern Wasser reduziert.

Entscheidend für die Durchführbarkeit des Prozesses ist die Trennung von Anoden- und Kathodenraum, da sonst durch Weiterreaktion von Chlor und Natronlauge schließlich Natriumchlorat resultieren würde:



(Disproportionierung von  $\text{Cl}_2$ )



Technische Daten des Diaphragma-Verfahrens:

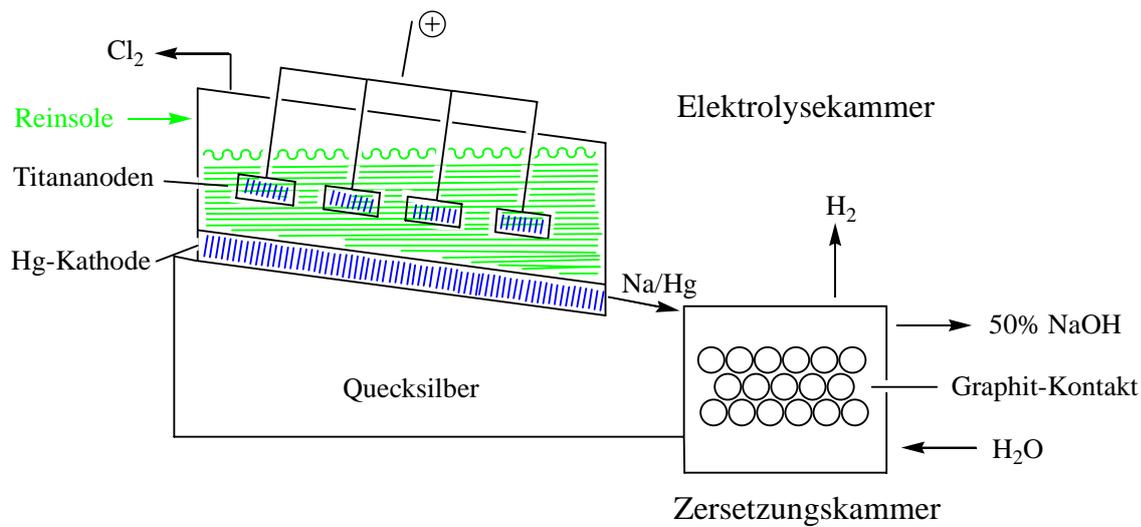
Zellspannung:	3,5 bis 4,2 V	
Stromdichte:	2200 – 2700 $\text{A} \cdot \text{m}^{-2}$	$t \approx 80 - 90^\circ\text{C}$
Chlorerzeugung:	bis 360 000 $\text{t} \cdot \text{a}^{-1}$	

**Vorteile:** kein hochreines  $\text{NaCl}$  erforderlich  
 kleinerer Energieverbrauch  
 keine Umweltbelastung durch Quecksilber

**Nachteile:** Neben  $\text{Cl}_2$  und  $\text{H}_2$  resultiert beim Diaphragma-Verfahren eine Natronlauge, die ca. 12%  $\text{NaOH}$  neben 15%  $\text{NaCl}$  enthält. Durch Aufkonzentrieren (teuer) der Lauge durch Erhitzen auf etwa 50%  $\text{NaOH}$ -Gehalt fällt der Großteil des gelösten  $\text{NaCl}$  aus und kann abfiltriert werden. Eine völlig  $\text{NaCl}$ -freie Natronlauge ist mit diesem Verfahren nicht herstellbar.

Diesen gelegentlich unerwünschten Nachteil vermeidet das in den meisten sonstigen Industriestaaten bevorzugte

b) Amalgam-Verfahren

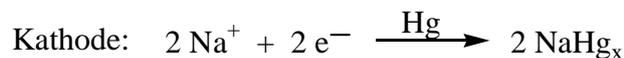
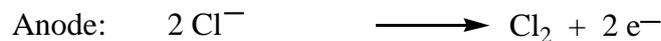


Technische Daten:

Zellspannung:	4 bis 4,5 V
Stromdichte:	8000 – 15000 A · m <sup>-2</sup>
Kapazität:	bis 300 000 t Chlor pro Jahr (bis 150 Zellen in Reihe geschaltet)

Chemische Prozesse:

*Elektrolysezelle:*



Technisch elektrolysiert man, bis 0,2 – 0,4 Massenprozent Na im Hg vorliegen (sonst wird das Amalgam langsam fest).

*Zersetzungszelle*



Da die Bildung von Cl<sub>2</sub> und von NaOH in getrennten Räumen erfolgt, wird eine chloridfreie Natronlauge erhalten.

Bei diesem Verfahren mag überraschen, dass tatsächlich Na<sup>+</sup>-Ionen in der wässrigen Lösung entladen werden. Gründe:

1. Hohe Überspannung von H<sub>2</sub> an der Quecksilberkathode.
2. Es bildet sich kein metallisches Natrium sondern die Phase NaHg<sub>x</sub> mit der Grenzformulierung Na<sup>+</sup>Hg<sub>x</sub><sup>-</sup>.

Dies zeigen die konventionellen Standardpotentiale bei 25 °C:



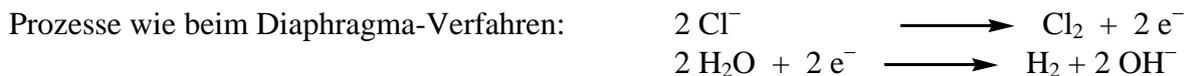
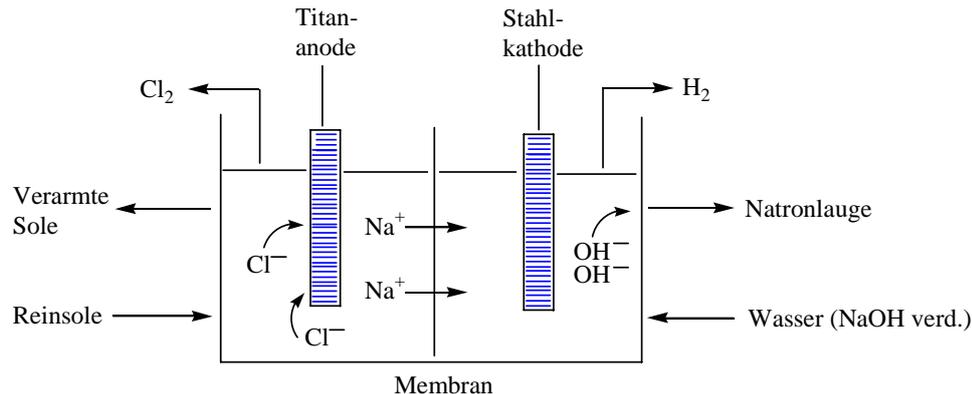
Unproblematisch ist dagegen die Anodenreaktion



**Nachteile:** Hohe Investitionskosten wegen des recht teuren Quecksilbers und Umweltbelastung durch Quecksilberemissionen. 2000: gesenkt auf ~ 1 g Hg pro t Cl<sub>2</sub>

c) Membranverfahren (soll bis 2020 weltweit eingeführt werden)

Kathoden- und Anodenraum sind durch eine hydraulisch undurchlässige, jedoch ionenleitende Membran getrennt.



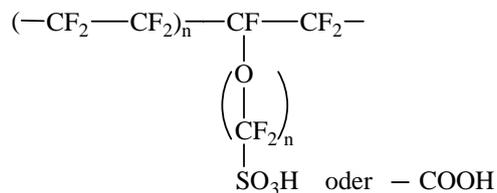
**Vorteile** des Membranverfahrens:

- reine Natronlauge
- geringer Verbrauch an elektrischer Energie (wie beim Diaphragma-Verfahren)
- keine Umweltprobleme durch Quecksilber, Asbest

**Nachteile:**

- hohe Reinheitsanforderungen an die Sole
- Kosten und Lebensdauer der Membranen
- O<sub>2</sub> im Chlorgas, NaOH nur bis 35% Konzentration

Lange Zeit war es ein Problem eine Membran zu entwickeln, die die enormen chemischen Belastungen (starke Oxidationsmittel, pH-Sprung zwischen den Elektrodenräumen etc.) aushalten. **Lösung:** Polytetrafluorethylergüst mit ionenleitenden Seitengruppen.

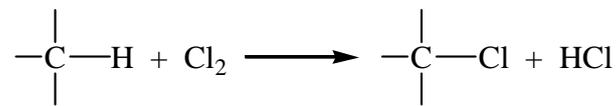


Anteile an der Chlor- und Natronlauge-Produktion in %

	2000	2010 (geschätzt)
Quecksilber-Verfahren	55	25
Diaphragma-Verfahren	23	23
Membran-Verfahren	22	50

## Verwendung von Chlor

Die Hauptmenge des Chlors wird zur Gewinnung von Chlorkohlenwasserstoffen eingesetzt:



Im Einzelnen dominieren folgende Produkte bzw. Verwendungsbereiche:

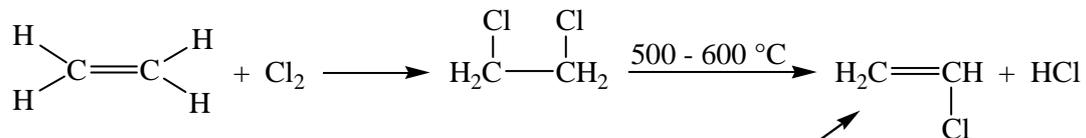
PVC ( <i>Polyvinylchlorid</i> )	~ 40%
Lösungsmittel (CCl <sub>4</sub> , CHCl <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> usw)	< 20%
sonstige organische Produkte	40%

Der überwiegende Teil des hergestellten Chlors wird in Form von Cl<sub>2</sub> oder OCl<sub>2</sub> (Phosgen) als Synthesehilfsmittel verwandt und verlässt die Werke gar nicht: Polycarbonate, Silicone u.a..

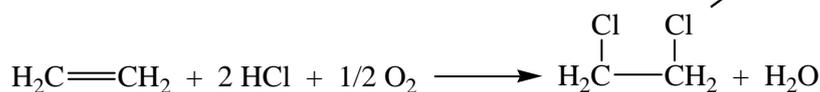
**Alternative Cl<sub>2</sub>-Verwendung laut Tageszeitung:** *Dort war ein Hochofen in der Graugießerei explodiert (oder so ähnlich) und flüssiges Eisen setzte die Kleidung eines Mitarbeiters in Brand. Die Pegnitzer Wehr rückte mit 15 Mann und einem Löschzug an und hatte sogar „einen Pulverlöcher dabei“.*

*Er kam allerdings nicht zum Einsatz, da die Werksfeuerwehr den Brand im Umfeld des Schmelzofens mit Chlor löschen konnte.*

### Zur PVC-Herstellung



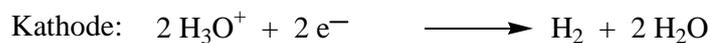
HCl wird in der Oxychlorierung weiter verwendet:



Vinylchlorid

Bei einem HCl-Überschuß, der bei den Chlorierungen entstehen kann, haben sich zwei Verfahren zur Rückgewinnung von Chlor bewährt:

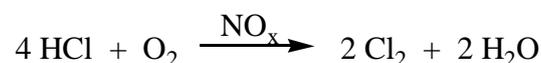
*Salzsäure-Elektrolyse (ca. 23%ig) Membran-Technik mit PVC als Membran*



Produktion

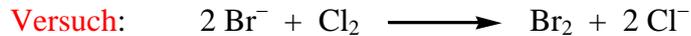
350 10<sup>3</sup> t · a<sup>-1</sup>

Von den älteren (historischen) Verfahren zur Chlor-Gewinnung aus Chlorwasserstoff wird heute ein modifizierter Deacon-Prozeß (1868) von DuPont genutzt.



Das gebildete Wasser wird mit konzentrierter Schwefelsäure entfernt. (Beim Deacon-Prozeß diente CuCl<sub>2</sub> als Katalysator). **Produktion: 600 t · d<sup>-1</sup>**

**Brom:** Erzeugung ca.  $370\,000\text{ t a}^{-1}$  (1993). Die Produktion ist rückläufig, da der Zusatz von 1,2-Dibromethan zu verbleitem Benzin entfallen ist. Die Vorräte an Brom sind fast unbegrenzt. Allein im Toten Meer liegen ca.  $10^9\text{ t}$  Brom in Form von Metallbromiden vor. Zur Bromgewinnung wird ausschließlich die Oxidation wässriger Lösungen von Metallbromiden mit dem stärkeren Oxidationsmittel Chlor genutzt.

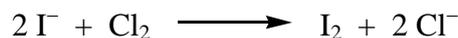


In der Praxis wird dabei so verfahren, dass die verdünnte wässrige Lösung von Bromiden mit Chlor umgesetzt wird und das resultierende Brom mit Luft oder Wasserdampf ausgeblasen und nachfolgend kondensiert wird.

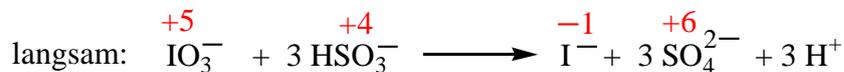
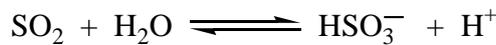
Verwendung von Brom: Flammenschutzmittel  
Pestizide u.a.

**Iod:** Erzeugung ca.  $17\,000\text{ t}$  (1994), Reserven ca.  $10^7\text{ t}$ .

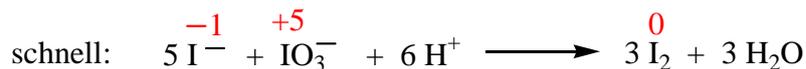
Die Art der Iodgewinnung hängt von der Oxidationszahl des Iods in seinen Salzen ab. Bei Iodiden ist in Analogie zur Bromgewinnung die Oxidation der Sole mit Chlor und Ausblasen von Iod mit Luft üblich.



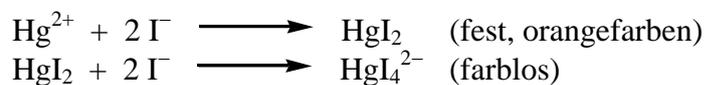
Chilesalpeter enthält bis 0,3%  $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$  mit Iod der Oxidationszahl +5. Die Iodgewinnung erfolgt über zwei Schritte durch Reduktion mit Natriumhydrogensulfit.



Die resultierende Iodidlösung komproportioniert mit nach vorhandenem Iodat zu Iod:



**Versuche:** Landoltsche Zeitreaktion (Bildung der blauschwarzen Iodstärke).  
Old Nassau Reaktion: Wie vorher, aber Zusatz von  $\text{Hg}^{2+}$  und  $\text{SO}_2$ -Überschuss



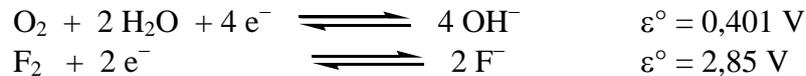
Der Name dieser Reaktion geht auf die University of Princeton, USA, zurück. Benannt nach König William von England, Prinz von Nassau und Oranien, der für die Universität die Nassau-Hall stiftete. Wird bei Feiern stets vorgeführt.

Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Landolt-Reaktion ist die Reduktion des Iodats zu Iodid. Die Bildung von Iod tritt erst ein, wenn kein Hydrogensulfit mehr vorhanden ist.

**Fluor:** Vorkommen als Flussspat ( $\text{CaF}_2$ ), Fluorapatit ( $3\text{ Ca}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{CaF}_2$ ).

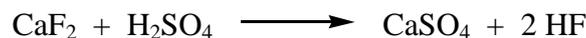
Ökonomisch zu nutzende Reserven:  $3 \cdot 10^8\text{ t}$ . Überwiegend zur Gewinnung von Fluorwasserstoff und deren Salze eingesetzt. Fluor selbst wird nur in einer Menge von  $7,5 \cdot 10^3\text{ t}$  hergestellt.

Als stärkstes Oxidationsmittel aller Elemente kann Fluor nicht durch chemische Reaktionen aus seinen Salzen gewonnen werden. Die elektrochemische Herstellung aus wässrigen Lösungen scheitert am extrem hohen Abscheidungspotential, so dass eher  $\text{OH}^-$ -Ionen unter Sauerstoffbildung entladen werden.

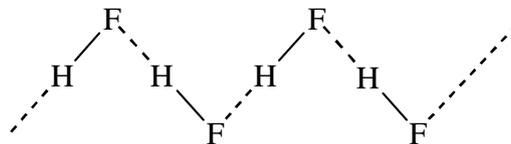


Eine Schmelzelektrolyse etwa von  $\text{CaF}_2$ ,  $T_p = 1350 \text{ }^\circ\text{C}$ , scheidet wegen der hohen Schmelztemperatur und wegen der enormen Aggressivität des Fluors bei solchen Temperaturen aus.

In der Praxis geht man deshalb folgendermaßen vor:



Der bei dieser Reaktion erhaltene Fluorwasserstoff,  $(\text{HF})_n$ ,  $K_p = 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , liegt als Zick-Zack-Kette vor (Produktion  $> 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ ).



Ähnlich wie Wasser ist er ein sehr schwacher Elektrolyt. (Erklärung folgt später)



Durch die Bildung eines Adduktes auf  $\text{KF}$  und  $\text{HF}$  der Zusammensetzung  $\text{KF} \cdot 2 \text{HF}$ ,  $T_p = 72 \text{ }^\circ\text{C}$ , wird einerseits die Leitfähigkeit drastisch erhöht und die hohe Flüchtigkeit von  $\text{HF}$ ,  $K_p = 19,5 \text{ }^\circ\text{C}$ , deutlich herabgesetzt.



oder Monellegierung):  $(\text{Cu/Ni})$



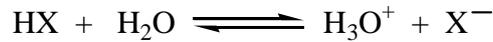
Weltproduktion an  $\text{F}_2$ :  $7,5 \cdot 10^3 \text{ t}$ , davon 75% für die Gewinnung von  $\text{UF}_6$  (Uranisotopentrennung) und 23% für  $\text{SF}_6$ . (Schallschutzmittel)

### 3.2 Die Halogenwasserstoffe

HX	$T_p/^\circ\text{C}$	$T_k/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^\circ/\text{kJ mol}^{-1*}$	$D/\text{kJ mol}^{-1}$	$\text{pK}_s$
$(\text{HF})_n$	- 93,5	19,5	-271	563,5	3,2
HCl	-114,2	-85	- 92	432	$\approx -7$
HBr	- 87	-66,7	- 36,4	366	-9,5
HI	- 51	-35	+ 26	299	-10

\* Definitionsgemäß für  $\frac{1}{2} \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{X}_2 \rightleftharpoons \text{HX}$

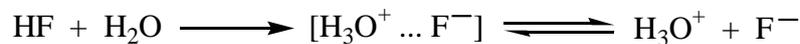
Die Halogenwasserstoffe sind im wässrigen Milieu < mit der scheinbaren Ausnahme des (HF)<sub>n</sub> > sehr starke Säuren. Die wässrigen Lösungen bilden den Prototyp der **nichtoxidierenden** Säuren im Gegensatz etwa zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub><sup>+6</sup> oder HNO<sub>3</sub><sup>+5</sup>.



**Versuch:** Springbrunnen mit HCl



Der Unterschied in den K<sub>s</sub>-Werten zwischen HF und HCl, der nicht weniger als **zehn** Zehnerpotenzen ausmacht, scheint darauf hinzudeuten, dass HF im Gegensatz zu der sehr starken Salzsäure nur eine schwache Säure, vergleichbar mit Essigsäure, ist. Tatsächlich ist reines HF jedoch die stärkste Protonensäure. Dieser Widerspruch lässt sich folgendermaßen auflösen.



HF zerfällt in Wasser vollständig in H<sup>+</sup> und F<sup>-</sup>-Ionen, die jedoch aufgrund der starken Wasserstoffbindungen zwischen H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> und F<sup>-</sup> Kontaktionenpaare bilden, von denen nur ein kleiner Teil in H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>-Ionen zerfällt, welche die Acidität wässriger Lösungen ausmachen.

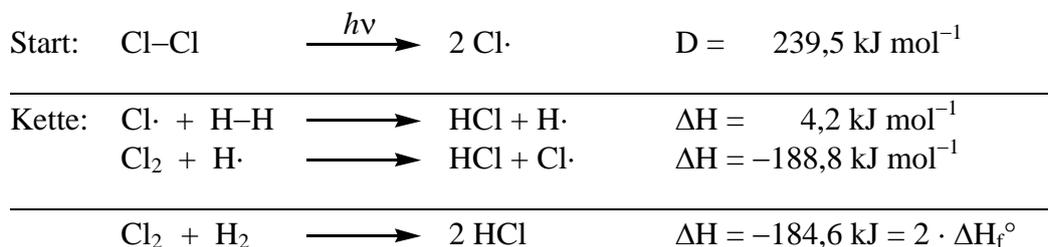
Die ΔH<sub>f</sub><sup>0</sup>-Werte demonstrieren die unterschiedliche Bereitschaft zur Bildung der HX-Moleküle aus den Elementen. Wegen der sehr geringen Aktivierungsenergie reagieren H<sub>2</sub> und F<sub>2</sub> schon im Dunkeln spontan zu HF.



Dagegen bedarf die Umsetzung von H<sub>2</sub> mit Cl<sub>2</sub> zunächst der Zufuhr von Aktivierungsenergie.

**Versuche:** H<sub>2</sub> + Cl<sub>2</sub> ⇌ 2 HCl      initiieren mit Blaulicht und mit Rotlicht

Es liegt eine Kettenreaktion vor, die durch Blaulicht, nicht jedoch durch Rotlicht ausgelöst werden kann.



Zur Einleitung der Startreaktion ist somit Strahlung erforderlich, deren Energie den Wert von 239,5 kJ übersteigt.

Für die Energie von 1 mol Lichtquanten gilt:

$$E = h\nu \cdot N_A / \text{kJ mol}^{-1} \quad \text{mit } h = 6,6262 \cdot 10^{-34} \text{ Js}$$

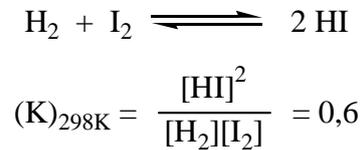
$$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$E_{\text{rot}} = h\nu_{\text{rot}} \cdot N_A = 4,282 \cdot 10^{14} \cdot 6,6262 \cdot 10^{-37} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 170,9 \text{ kJ mol}^{-1}$$

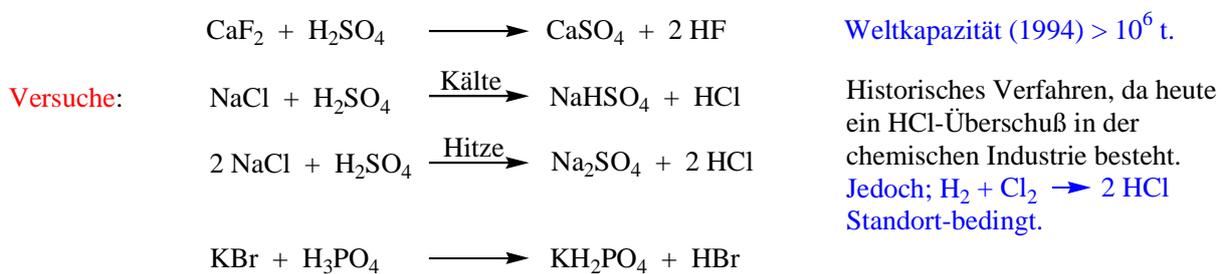
$$E_{\text{blau}} = h\nu_{\text{blau}} \cdot N_A = 6,65 \cdot 10^{14} \cdot 6,6262 \cdot 10^{-37} \cdot 6,022 \cdot 10^{23} = 265,4 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Nach diesen Werten und den Versuchsergebnissen ist die Energie von Blaulicht, nicht jedoch die von Rotlicht zur Initiierung der Reaktion ausreichend.

Die Reaktionsenthalpien für die Bildung von HBr und HI aus den Elementen zeigen das Vorliegen von Gleichgewichten an, die im Falle des HBr zur Seite der Produkte, im Falle des HI dagegen zur Seite der Edukte neigen, z.B.:



Eine andere häufig genutzte Darstellungsmethode für die Halogenwasserstoffe und andere leicht flüchtige Säuren besteht in dem allgemeinen Reaktionsprinzip der Umsetzung von Halogeniden mit schwerer flüchtigen Säuren.



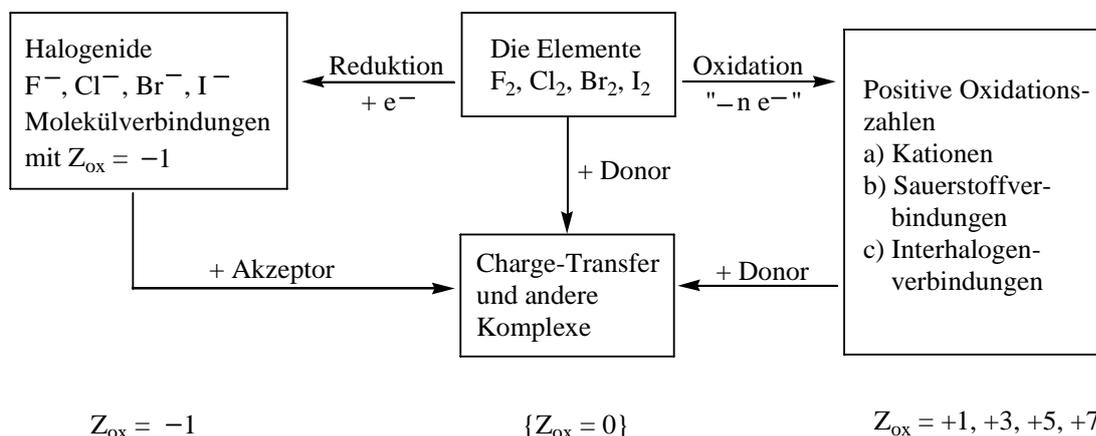
Schwefelsäure ist hier nicht verwendbar, da sie das Brom in HBr zu Br<sub>2</sub> oxidieren würde.



Praktische Durchführung: roten Phosphor und Iod gleichzeitig in Wasser einbringen.

### 3.3 Chemisches Verhalten der Halogene

Das chemische Verhalten aller Halogene ist geprägt durch die leichte Bildung von Verbindungen, in denen diese die Oxidationszahl -1 enthalten. Mit Ausnahme des Fluors können auch positive Oxidationszahlen auftreten und zwar die Zahlen +1, +3, +5 und +7. Diese sind nach dem Formalismus der Oxidationszahlen nur möglich, wenn das entsprechende Halogen an ein noch elektronegativeres Element gebunden ist. Der Fall ist dies etwa in den Sauerstoffverbindungen oder auch bei Verbindungen zwischen den Halogenatomen, den Interhalogenverbindungen.

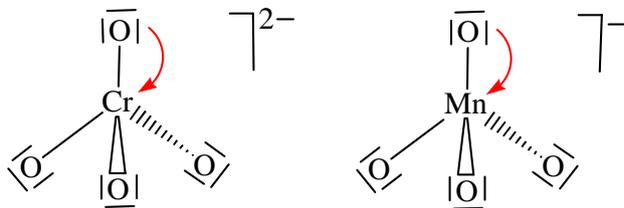


### Oxidationszahl 0: Charge-Transfer-Übergänge

Charge-Transfer-Übergänge haben eine große praktische Bedeutung, da die Farben fast aller anorganischen Pigmente auf diesen Wechselwirkungen basieren. Beispiele:

FeOOH (gelb), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (rot, Hämatit), γ-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (braun-schwarz), Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (Magnetit schwarz). Eisenoxid-Pigmente: ~ 700 000 t · a<sup>-1</sup>

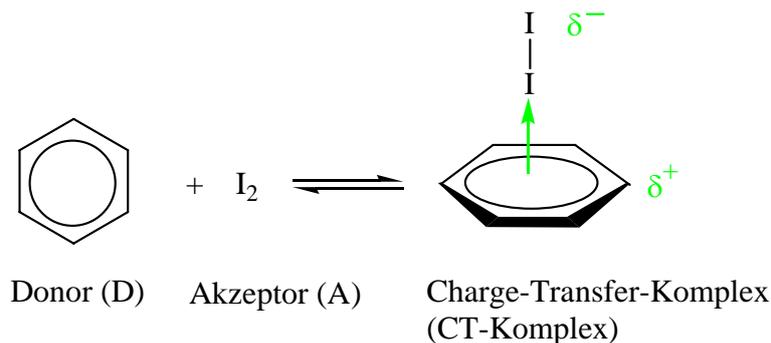
Gut verdeutlichen lassen sich solche Übergänge an den farbigen Ionen CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>



Wechselwirkung der freien Elektronenpaare an den Sauerstoffatomen mit den unbesetzten d-Orbitale (d<sup>0</sup>-Fall) des jeweiligen Metalls

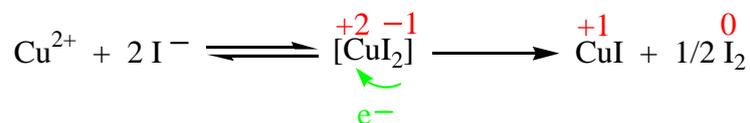
### Versuche: I<sub>2</sub> in Benzol und CCl<sub>4</sub> (oder n-Hexan).

In unpolaren Lösungsmitteln wie CCl<sub>4</sub> oder n-Hexan löst sich Iod molekular mit seiner natürlichen violetten Farbe. Die braune Farbe der Benzollösung indiziert das Eintreten einer Wechselwirkung zwischen den I<sub>2</sub>-Molekülen und dem Aromaten.



Solche CT-Übergänge stellen den Übergang zwischen typischen Säure-Base-Reaktionen (keine Änderung von Z<sub>ox</sub>) und Redoxreaktionen dar. Wie die Buntpigmente demonstrieren, liegt meist ein Ligand-Metall-CT vor. (L → M-CT). Gelegentlich kann eine solche Wechselwirkung irreversibel ablaufen und wird dann zu einer Redoxreaktion.

Beispiel aus dem Praktikum (indirekte Kupferbestimmung):



### Oxidationszahl -1

In dieser Oxidationszahl können die Halogene **drei** Typen von Verbindungen bilden, wobei die Stellung des Zentralelementes im Periodensystem und die physikalischen Daten der Verbindungen schon Abschätzungen über den jeweiligen Verbindungstyp erlauben. Zur Demonstration seien die Chloride von Elementen der 2. Achterperiode hier angeführt.

Verbindung	NaCl	MgCl <sub>2</sub>	AlCl <sub>3</sub>	SiCl <sub>4</sub>	PCl <sub>3</sub>	SCl <sub>2</sub>	Cl <sub>2</sub>
Fp/°C	901	708	190 (2,5 bar)	-70	-112	-78	-111
Kp/°C	1441	1412	183	58	76	59	-34
Typ	Ionengitter NaCl-Typ	Schichtengitter CdCl <sub>2</sub> -Typ		Molekulare Halogenide			

Die Zusammenstellung macht deutlich, dass Halogenide der Nichtmetalle und teilweise auch der Halbmetalle als Moleküle, die der Metalle in niedrigen Oxidationszahlen dagegen als Ionenverbindungen vorliegen. Metallhalogenide in mittleren Oxidationszahlen bilden in Abhängigkeit von der Art des Halogens zum Teil Schichtengitter.

Die einzelnen Verbindungsklassen werden ausführlicher bei den betreffenden Elementen diskutiert.

Der zuletzt angeführte Aspekt, die Abhängigkeit zur Ausbildung von Ionen- oder Schichtengitter oder gar die Bildung von Molekülverbindungen von Metallhalogeniden in mittleren Oxidationszahlen von der Art des jeweiligen Halogens, wird durch folgende Überlegungen deutlicher.

Ionen werden in Näherung als starre Kugeln betrachtet, die allerdings bei großem Radius von den sie umgebenden Gegenionen, in diesem Fall Metallkationen mit höherer Ionenladung deformiert (polarisiert) werden können.

Halogenid	F <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	Br <sup>-</sup>	I <sup>-</sup>
r <sub>X-</sub> /pm	136	181	195	216
Polarisierbarkeit	→ nimmt zu			
Festkörperstruktur	Ionen-	→		Schichtengitter

### Beispiele:

#### a) Calciumhalogenide

Halogenid	CaF <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	CaBr <sub>2</sub>	CaI <sub>2</sub>
CoN(Ca <sup>2+</sup> )	8	6	6	6
Strukturtyp	Fluorit	Rutil	Rutil	CdI <sub>2</sub>
	Ionengitter			Schichtengitter

#### b) Aluminiumhalogenide, fest

Halogenid	AlF <sub>3</sub>	AlCl <sub>3</sub>	(AlBr <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	(AlI <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
CoN(Al)	6	6	4	4
Aufbau	Ionengitter	Schichtengitter	Dimere Moleküle	

Entsprechend dem bisher Gesagten differenziert man

#### 1) Ionische Halogenide

Diese treten auf bei Hauptgruppenmetallen (und Lanthanoiden bzw. Actinoiden) in niederen Oxidationszahlen. Sie bilden dreidimensionale Gitter mit hohen Koordinationszahlen.

Beispiele (s. auch oben):

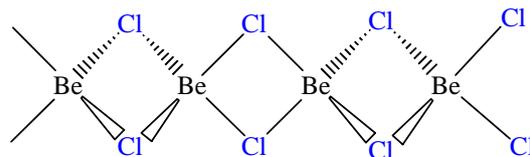
NaCl	CoN(Na) = 6
CaF <sub>2</sub>	CoN(Ca) = 8
CsCl	CoN(Cs) = 8

## 2) Makromolekulare Halogenide und Schichtengitter

Sie werden beobachtet bei Übergangsmetallhalogeniden mit den Metallen in niederen  $Z_{ox}$ , Metallionen mit  $d^{10}$ -Konfigurationen oder Halogeniden wie  $BeCl_2$  oder  $AlCl_3$ . Sie sind als Übergang zwischen den ionischen und den molekularen Halogeniden anzusprechen. Wie schon angeführt sind die makromolekularen Halogenide durch das Vorliegen von Ketten- und Schichtstrukturen charakterisiert.

### Ketten

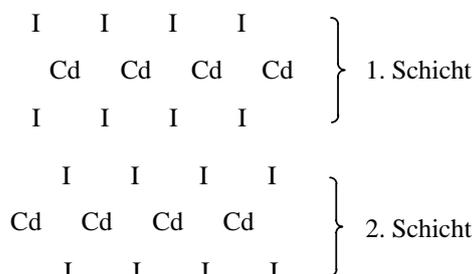
$BeCl_2$   
CoN(Be) = 4



über zwei Kanten  
verknüpfte Tetraeder

### Schichten

$CdI_2$   
CoN(Cd) = 6



NaCl-Defektstruktur



## 3) Molekulare Halogenide

Halogenverbindungen der Nichtmetalle und der Halbmetalle oder Metalle in hohen Oxidationszahlen ( $Z_{ox} \geq 3$ ). Die letztgenannten Fälle demonstrieren Verbindungen wie

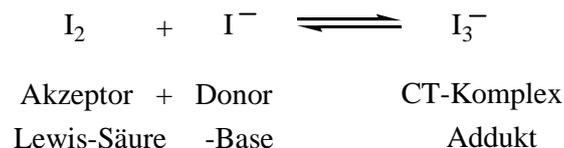
$BF_{3,g}$ ,  $PbCl_{4,fl}$  (instabil),  $SnCl_{4,fl}$ ,  $MoF_{6,g}$ ,  $WF_{6,g}$ ,  $UF_{6,f}$  (Sublimationspunkt = 56 °C)

Entsprechend ihrem Vorliegen als diskrete Moleküle sind sie meist durch eine hohe Flüchtigkeit gekennzeichnet.

## 4) Polyhalogenid-Anionen

Die Halogenidionen können wie das einführende Schema ausweist in Gegenwart von Lewis-Säuren als Lewis-Basen wirken. Realisiert wird das bei der analytisch gut bekannten Reaktion von  $I_2$  mit  $I^-$ -Lösungen.

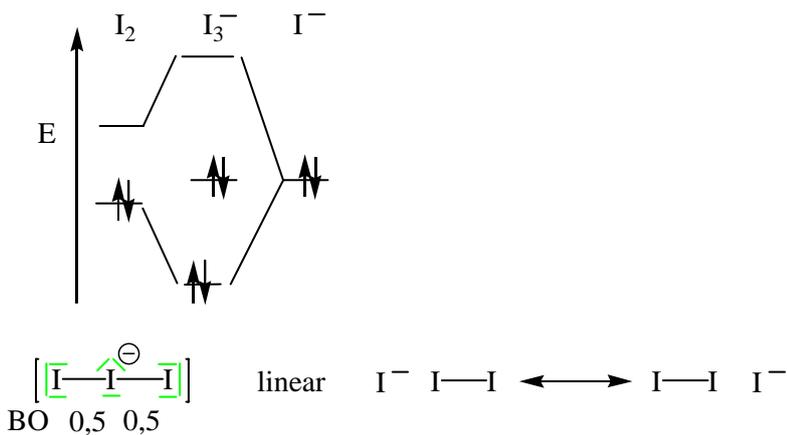
**Versuch:**  $I_2$  in reinem Wasser und in wässriger KI



Solche Polyhalogenid-Anionen, die meist eine ungerade Atomzahl aufweisen, sind inzwischen in größerer Zahl bekannt:  $XY_n^-$   $n = 2, 4, 6, 8$ .

### Aufbau des $I_3^-$

### Dreizentren-Vierelektronen-Bindung



### Positive Oxidationszahlen

Positive Oxidationszahlen lassen sich mit Ausnahme des Fluors auf zwei Weisen realisieren

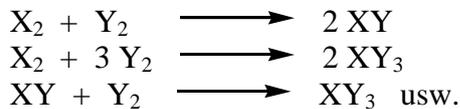
- Bildung polyatomiger Halogenkationen
- Molekülverbindungen, in denen die Halogenatome an elektronegativere Atome gebunden sind.

Den letztgenannten Fall demonstrieren unter anderem die Interhalogen-Verbindungen, die hier summarisch angeführt sind.

Typ	XY	XY <sub>3</sub>	XY <sub>5</sub>	XY <sub>7</sub>
Z <sub>ox</sub> (X)	+1	+3	+5	+7
	ClF BrF IF BrCl ICl IBr	ClF <sub>3</sub> BrF <sub>3</sub> IF <sub>3</sub> ICl <sub>3</sub>	ClF <sub>5</sub> BrF <sub>5</sub> IF <sub>5</sub>	IF <sub>7</sub>

Zusammenstellung der bisher bekannten Interhalogen-Verbindungen. Es treten nur ungerade Oxidationszahlen auf, da nur auf diese Weise alle Elektronen als Elektronenpaare vorliegen können.

### Synthesemethoden:



### VSEPR-Methode (Valence Shell Electron Pair Repulsion)

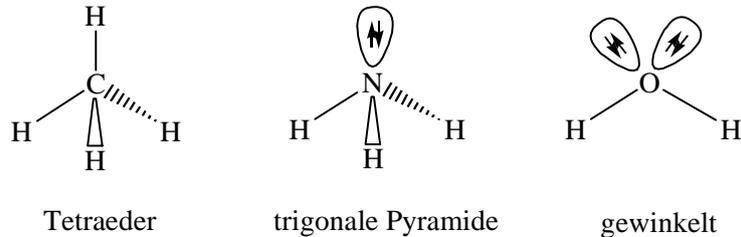
Zur Anwendung dieser von Gillespie entwickelten Methode, die fast alle Molekülgestalten qualitativ richtig beschreibt, ist es zweckmäßig, die Molekülformeln in folgender Schreibweise zu betrachten:



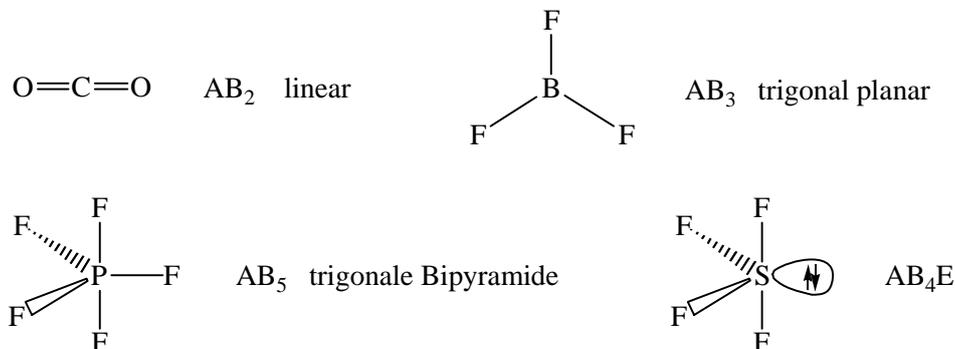
- A = jeweiliges Zentralelement
- B = Substituenten
- n = Zahl der Substituenten
- m = Zahl der freien Elektronenpaare (E) von A

<b>Beispiele:</b>	$\text{CH}_4$	$\text{AB}_4$	$n = 4, m = 0$
	$\text{NH}_3$	$\text{AB}_3\text{E}$	$n = 3, m = 1$
	$\text{H}_2\text{O}$	$\text{AB}_2\text{E}_2$	$n = 2, m = 2$

Einschließlich der freien Elektronenpaare haben alle Zentralatome A vier Bindungspartner: Pseudostruktur Tetraeder. Üblicherweise wird nur das aus A und B gebildete Polyeder angegeben, das jedoch indirekt die freien Elektronenpaare mit einbezieht.



Weitere Beispiele:

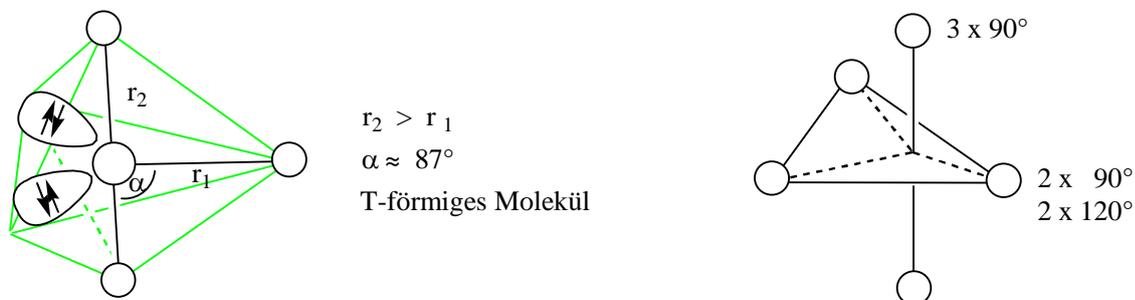


### Molekülgestalt

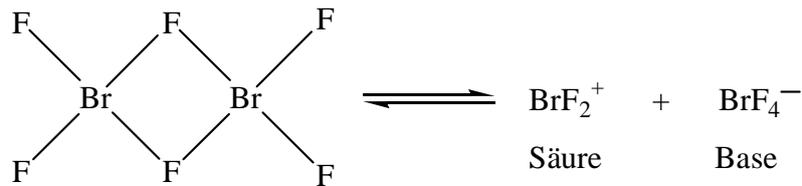
Die Interhalogenverbindungen demonstrieren besonders gut die Leistungsfähigkeit des Gillespie-Modells.

#### **Typ $\text{XY}_3$ , Pseudoform $\text{AB}_3\text{E}_2$**

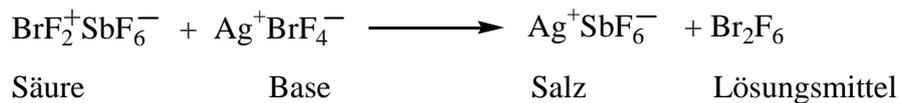
Das Zentralelement X (X = Cl, Br, I) besitzt drei bindende Elektronenpaare zu den weiteren Halogenatomen Y und zusätzlich 2 freie Elektronenpaare E. Als Pseudostruktur ergibt sich unter Einbeziehung der beiden nichtbindenden Außenelektronenpaare die trigonale Bipyramide, wobei zwei der drei äquatorialen Positionen wegen des größeren Platzangebotes von den freien Elektronenpaaren besetzt werden.



Mit Ausnahme des  $\text{ClF}_3$  vermögen die Interhalogenverbindungen vom Typ  $\text{XY}_3$  durch Halogenatome verbrückt dimer aufzutreten. Dies führt beim  $\text{Br}_2\text{F}_6$  zu einer merklichen Eigendissoziation, die dieser Verbindung die Eigenschaft eines nichtwässrigen, ionisierenden Lösungsmittels verleiht.

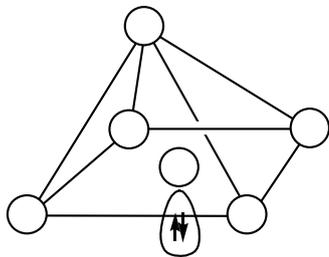


Da Salze mit beiden Ionensorten darstellbar sind, ergibt sich beim Zusammengeben ein der Neutralisation analoger Vorgang.

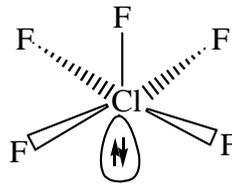


### Typ XY<sub>5</sub>, Pseudoform AB<sub>5</sub>E

Um das Zentralelement X sind fünf bindende und ein nichtbindendes Elektronenpaar zu gruppieren.



Pseudostruktur: Oktaeder



Molekülgestalt: tetragonale Pyramide

Der Typ XY<sub>7</sub> ist nur in Form des IF<sub>7</sub> bekannt. Struktur: regelmäßige pentagonale Bipyramide. Positive Oxidationszahlen weisen die Halogene Cl, Br und I zusätzlich in den hier (**noch**) nicht zur Debatte stehenden polyatomigen Halogenkationen und den später ausführlich zu diskutierenden Sauerstoffverbindungen auf, z.B.

Ion	ClO <sup>-</sup>	ClO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup>
Z <sub>ox</sub> (Cl)	+1	+3	+5	+7

### 3.4 Pseudohalogene und Pseudohalogenide

Ebenso wie man einige Ionen aufgrund ihres chemisches Verhaltens zu den Alkalimetallen zählt, erinnern einige Moleküle oder Molekülonen an die Halogene und werden entsprechend als Pseudohalogene bezeichnet.

#### Bedingungen:

Existenz der Pseudohalogene X–X, analog zu F<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub> ..., z.B. N≡C–C≡N.

Bildung schwerlöslicher Silber(I)-, Quecksilber(I)- und Blei(II)-Salze.

Bildung von Metallpseudohalogeniden M<sup>+</sup>X<sup>-</sup> und von kovalent gebundenen Nichtmetallpseudohalogeniden, z.B. K<sup>+</sup>C≡N<sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>C≡N, aber auch R–N=C und HC≡N. Existenz der Pseudohalogenwasserstoffe HX, analog den Halogenwasserstoffen, die in wässriger Lösung Säuren unterschiedlicher Aktivität darstellen.

Teilweise oder ganz erfüllt sind diese Bedingungen bei:

X-X		X <sup>-</sup>		HX	
N≡C-C≡N	Dicyan	C≡N <sup>-</sup>	Cyanid	HC≡N	Blausäure
N≡C-S-S-C≡N	Dirhodan	$\left[ \overset{-}{\text{S}}-\text{C}\equiv\overset{-}{\text{N}} \right]^{-}$	Thiocyanat	HSCN	Thiocyansäure (instabil)
—				HNCS	Isothiocyansäure (metastabil)
—		$\overset{-}{\text{N}}=\text{N}=\overset{-}{\text{N}} \left[ \right]^{-}$	Azid	HN <sub>3</sub>	Stickstoffwasserstoffsäure
		$\left[ \overset{-}{\text{O}}-\text{C}\equiv\text{N} \right]^{-}$	Cyanat	HOCN	Cyansäure (instabil)
				HNCO	Isocyansäure (stabil)

$\text{HOCN} \rightleftharpoons \text{HNCO}$  Gleichgewicht liegt auf Seite der Isocyansäure

### Edelgasverbindungen

Die Edelgase sind ungiftige, meist sehr inerte Atome. Häufigstes Edelgas ist Argon, das zu 0,93 Vol.% in der Luft enthalten ist. Anderer Meinung war ein Reporter des „Mannheimer Morgen“ mit dem Bericht:

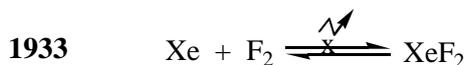
*Aus dem Ventil trat Argon aus, ein gefährliches farb- und geruchsloses Edelgas. Eingeatmet führt Argon zum Ersticken, zudem gilt das Gas als gewässergefährdend.*

Ein anderer Bericht:

*Ein Lastzug mit Gefahrgut kippte, als der Fahrer nach seiner Kaffeetasse griff, unter einer Hochspannungsleitung in den Straßengraben. Da es sich beim Gefahrgut um Argon, also um „ein brennbares Gas, welches Erstickungen hervorrufen kann“, handelte, rückten die Feuerwachen 1, 2 und 3 der Nürnberger Wehr an und stellten „wegen der möglichen Explosionsgefahr“ den Strom ab. Da bereits vorher klar war, dass der LKW unbeschädigt im Graben lag, waren alle Maßnahmen höchst erfolgreich.*

Die ersten Verbindungen der Edelgase wurden 1962 hergestellt (N. Bartlett: „XePtF<sub>6</sub>“, R. Hoppe: XeF<sub>2</sub>). Die Gründe für die vergleichsweise späte Entwicklung sind vornehmlich historischer Art. Im Bohrschen Atommodell nimmt das Elektronenoktett, die Edelgaskonfiguration, insofern eine Sonderstellung ein, als die anderen Elemente sie bei der Verbindungsbildung bevorzugt anstreben. Weiterhin sprachen die hohen Ionisierungsenergien, insbesondere der leichten Edelgase, gegen eine Verbindungsbildung.

Trotz dieser aus der geschichtlichen Entwicklung heraus verständlichen Vorurteile hat es auch in früherer Zeit schon Versuche zur Synthese von Edelgasverbindungen gegeben. Ermutigt durch Überlegungen von **Linus Pauling**, dem vielleicht größten Chemiker des 20. Jahrhunderts, dass Xenonfluoride durchaus existent sein sollten, wurden danach Experimente zu ihrer Bildung unternommen, die jedoch alle fehlschlagen, weil entweder das eingesetzte Fluor mit dem Gefäßmaterial reagiert hatte oder – wie sich später herausstellte – man mit Kanonen auf Spatzen schoss.



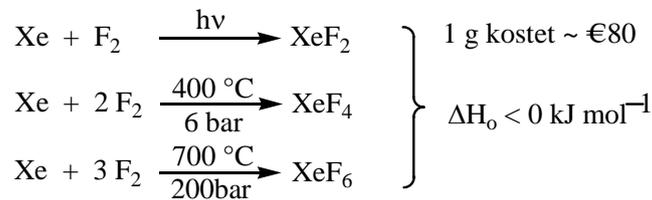
Es ist fast als Ironie zu betrachten, dass diese Methode heute den gängigen Zugang zu Xenon(II)-fluorid darstellt, lediglich mit der Abänderung, dass die aufwendige elektrische Entladung durch einfaches Stehenlassen im Sonnenlicht etwa (Kalifornien) ersetzt wird.

Die Umsetzungen der schwereren Edelgase mit Fluor stellen heute den Einstieg in die Edelgaschemie dar.

## Ionisierungsenergien:

Element	He	Ne	Ar	Kr	Xe	Rn
$I_1/\text{kJ mol}^{-1}$	2380	2088	1528	1358	1177	1044

## Darstellungswege



## Binäre Edelgasfluoride

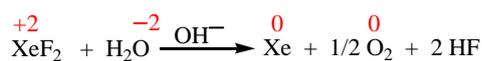
Verbindung	$Z_{\text{ox}}$	Fp/ $^\circ\text{C}$	Pseudostruktur	räumlicher Bau
KrF <sub>2</sub>	2	< 0 (Zers.)	AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub> (trig. Bipyramide)	linear
XeF <sub>2</sub>	2	129	AB <sub>2</sub> E <sub>3</sub> (trig. Bipyramide)	linear
XeF <sub>4</sub>	4	117	AB <sub>4</sub> E <sub>2</sub> (Oktaeder)	quadr.-planar
XeF <sub>6,g</sub>	6	49,5	AB <sub>6</sub> E	?
RnF <sub>x</sub>	2 (?)	–	–	–

Ausgehend von diesen Fluoriden lassen sich durch Solvolysereaktionen weitere Edelgasverbindungen mit stark elektronegativen Atomen oder Atomgruppierungen gewinnen, die hier allerdings nur gestreift sein sollen.

Bindungen: XeF<sub>2</sub>: 3c/4e-Bindung, XeF<sub>4</sub>: Zwei 3c/4e-Bindungen, XeF<sub>6</sub>: theoretisch drei 3c/4e-Bindungen, jedoch verzerrtes Oktaeder.

## Solvolysen

Xenon(II)



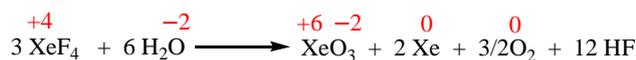
XeO ist ebenso wie XeO<sub>2</sub> nicht existent.



X = hoch elektronegative Gruppe, beispielsweise ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, SO<sub>3</sub>F<sup>-</sup>, OSeF<sub>5</sub><sup>-</sup>, OTeF<sub>5</sub><sup>-</sup>, N(SO<sub>2</sub>F)<sub>2</sub><sup>-</sup>

jeweils Disproportionierung  
des Xenons und Oxidation  
von O

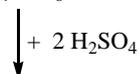
Xenon(IV)



explosiv wie TNT, endotherm



Xenon(VI)

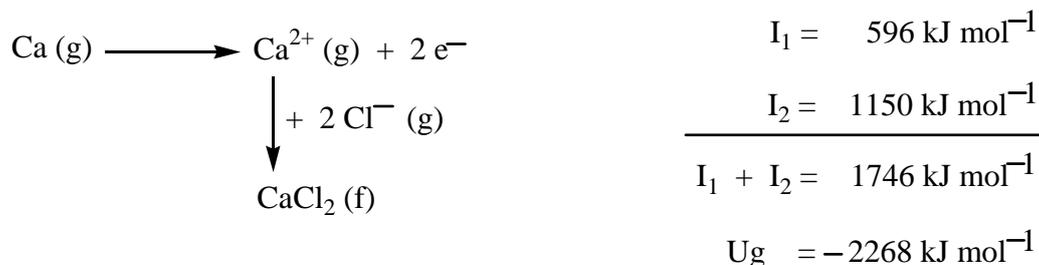


## 5.0 Elemente der 2. Hauptgruppe (Erdalkalimetalle)

Elemente	Fp/°C	Kp/°C	$\chi$	$\varepsilon^\circ/V^*$	$r_{M^{2+}}/pm$
Be	1283	2507	1,5	-1,85	31
Mg	650	1110	1,2	-2,37	65
Ca	850	1482	1,0	-2,87	97
Sr	770	1380	0,9	-2,89	113
Ba	710	1500	0,9	-2,92	135
Ra	960	1140	0,9	-2,92	140

\* Für die Halbkette  $M^{2+} + 2 e^- \rightleftharpoons M$   
 Außenelektronenkonfiguration:  $n s^2$ ,  $n = 2$  bis 7

In ihren heteronuklearen Verbindungen sollten diese Elemente entsprechend ihrer  $s^2$ -Konfiguration als zweifach positiv geladene und damit edelgasähnliche Ionen auftreten. Dies scheint zunächst erschwert durch die Summe der Ionisierungsenergien  $I_1$  und  $I_2$ , wobei zur Ablösung des zweiten Elektrons etwa der doppelte Energiebetrag wie der zur Abspaltung des ersten erforderlich ist, z.B. : ( $I_2 \approx 2 I_1$ , bei gleicher Hauptquantenzahl).



Überkompensiert werden die Ionisierungsenergien durch die Gitterenergie  $-U_g$ , d.h. den beim fiktiven Zusammentreten der gasförmigen Ionen zu einem festen Ionengitter freigesetzten Energiebetrag.

Bei den Verbindungen der Elemente mit kleinem Ionenradius wie  $Mg^{2+}$  und besonders  $Be^{2+}$  können kovalente Bindungsanteile auftreten, die sich in den später diskutierten Ketten- und Bandstrukturen äußern. vgl. auch  $BeF_2 \hat{=} SiO_2$

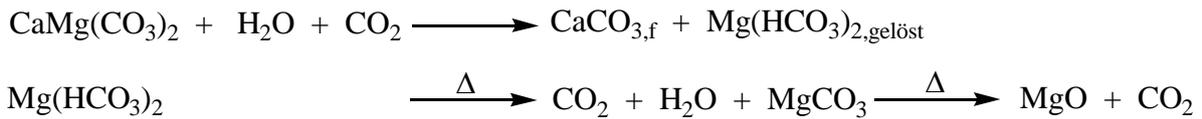
Entsprechend den Alkalimetallen ist auch bei den Erdalkalimetallen, allerdings schon wesentlich stärker abgestuft, eine Zunahme des Metallcharakters in Richtung auf die schwereren Elemente nachweisbar. Vergleiche hierzu den Gang in den Werten für  $I_1$ ,  $\chi$  und auch  $\varepsilon^\circ$ .

### 5.1 Darstellung und Verwendung

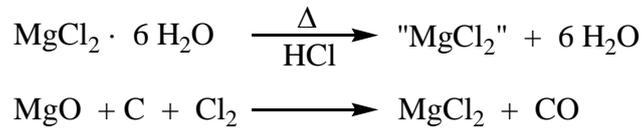
Der stark elektropositive Charakter der Erdalkalimetalle bedingt zumindest im Falle der schwereren Elemente, dass sie in Analogie zu den Alkalien in größerem Maßstab nur durch Schmelzelektrolyse ihrer Chloride zugänglich sind. Technische Bedeutung besitzt die Magnesiumgewinnung, für die als Rohstoffe etwa der Dolomit oder der Carnallit infrage kommen.



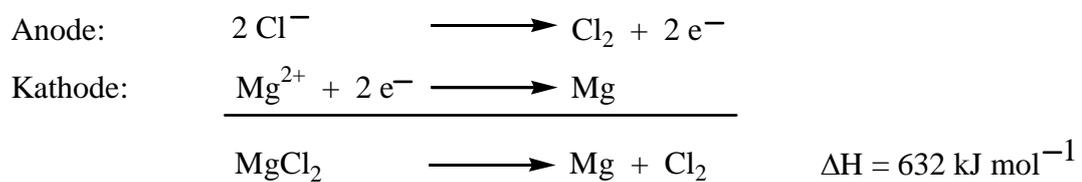
Zur Überführung dieser Stoffe in wasser- und oxidfreies  $MgCl_2$  müssen im Falle des Carnallits zunächst durch komplizierte Löse- und Fällprozesse das als Düngemittel verwendete KCl, im Falle des Dolomits das  $CaCO_3$  abgetrennt werden.



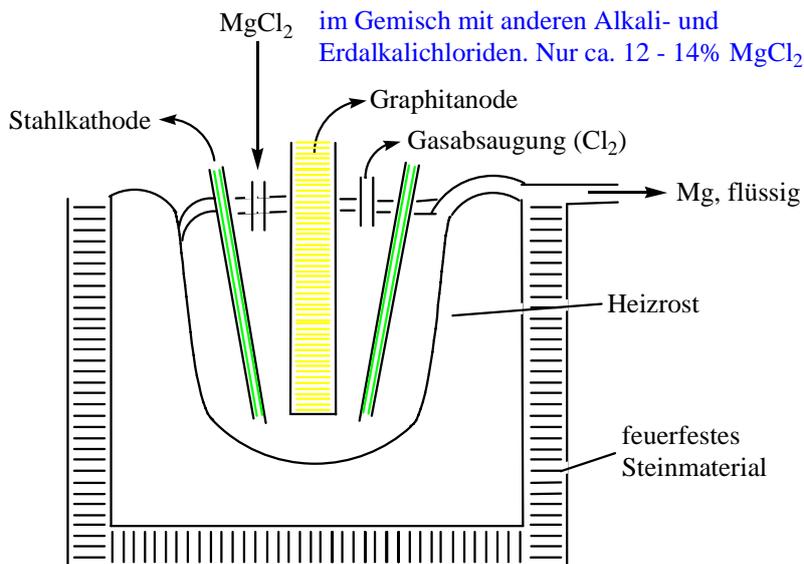
Zur Gewinnung des Magnesiumchlorids wird die nur schwer zu realisierende Entwässerung des  $\text{MgCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  oder vorteilhafter die Chlorierung von  $\text{MgO}$  in Gegenwart von Kohlenstoff durchgeführt.



Elektrolyse:

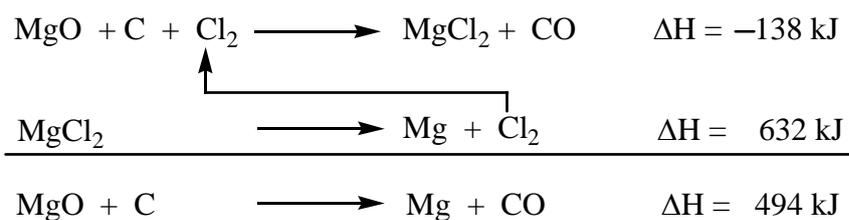


### Magnesiumzelle schematisch



Daten  
 $U_K = 4 - 7 \text{ V}$   
 $I = \text{bis } 250 \text{ kA}$   
 $t = 720 - 750 \text{ }^\circ\text{C}$   
ca.  $500\,000 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$   
(2005)

Das über die Gasabsaugung erhaltene Chlor kann wieder in die Gewinnung von wasserfreiem Magnesiumchlorid eingesetzt werden. Für diesen Fall ergibt sich die Gesamtbilanz:



**Anmerkung:** Üblicherweise wird wegen der nur mäßigen Leitfähigkeit von MgCl<sub>2</sub>-Schmelzen dieses nicht in reiner Form, sondern im Gemisch mit den Chloriden unedlerer Metalle eingesetzt:

MgCl<sub>2</sub>: 12 – 14%, KCl 10 – 15%, NaCl: 30 – 40%, CaCl<sub>2</sub>: 35 – 45%

**Versuch: Mg-Brand und Löschen mit H<sub>2</sub>O!, NaCl, Sand, im CO<sub>2</sub>-Block**

### Verwendung

Von technischem Interesse sind nur die Leichtmetalle Beryllium : ~ 350 t a<sup>-1</sup> und Magnesium (~ 500 000 t · a<sup>-1</sup>).



Es findet Verwendung im Reaktorbau als Moderator und Reflektor (Hitzeschilder in der Raumfahrt). Sein wichtigstes Einsatzgebiet sind Kupfer/Beryllium-Legierungen, da schon der Zusatz von 1% Be die Härte des Kupfers um den Faktor 5, die Biegefestigkeit um den Faktor 3 erhöht, ohne dass wie bei anderen Metallzusätzen zum Kupfer eine Beeinträchtigung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt.

Elektrotechnik (0,2 bis 2 % Be), elektronische Bauteile

Magnesium findet ebenfalls als Legierungsbestandteil Verwendung und zwar vornehmlich in Verbindung mit Aluminium als Konstruktionsmaterial für den Flugzeug- und Autobau.

Magnesium/Aluminiumlegierungen, Saturn-Rakete: Magnesium-Legierung mit 14% Li und ~ 1,25% Al. Dichte nur 1,35 g cm<sup>-3</sup>!

### 5.2 *Chemie der Erdalkalien*

Die Chemie dieser Elemente sollte wie schon angedeutet durch die Bildung der zweifach positiv geladenen Ionen bestimmt werden, eine Vermutung, die in der Mehrzahl der Fälle auch zutrifft.

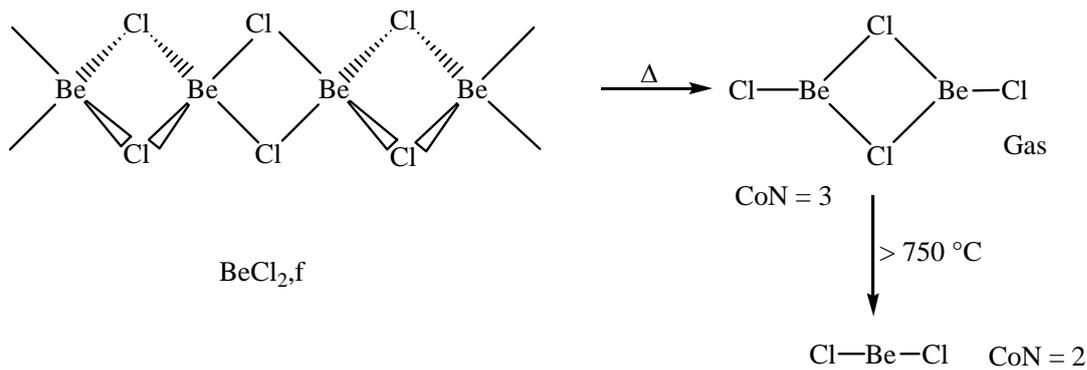
Eine Sonderstellung nehmen Beryllium und teilweise auch Magnesium ein, da hier Ionenverbindungen wegen der kleinen Ionenradien und der ungünstigen Ladung zum Radiusverhältnis wegen des auftretenden Elektronenmangels ebenfalls ausscheiden, werden andere Möglichkeiten zur Behebung des Elektronenmangels gesucht. Besonders deutlich wird dies in der Reihe der

### Halogen-Verbindungen

Den Übergang zwischen dreidimensionalen Ionengittern zu Ketten- oder Schichtstrukturen dokumentieren die schon auszugswise erörterten Chloride dieser Elemente.

Verbindung	BeCl <sub>2</sub>	MgCl <sub>2</sub>	CaCl <sub>2</sub>	SrCl <sub>2</sub>	BaCl <sub>2</sub>
CoN (M <sup>2+</sup> )	4	6	6	8	9
Aufbau	Kette	Schichtgitter (CdCl <sub>2</sub> -Typ)	Rutil	CaF <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>
	⏟		⏟		
	Makromolekulare Halogenide		Ionengitter		

Einen besonderen Aufbau besitzt das kovalent mit nur schwachen ionischen Anteilen aufgebaute Berylliumchlorid, BeF<sub>2</sub>  $\hat{=}$  β-Cristobalit.



Der Aufbau der Schichten- und Ionengitter, für deren Zustandekommen Ionenladung, Ionenradien oder besser das Verhältnis von Radius-Kation zu Radius-Anion und die Polarisierbarkeit der Ionen eine Rolle spielen, soll hier nicht erörtert werden (vgl. getrennte Vorlesung), sondern nur in einer Zusammenstellung vorgestellt werden.

### AB<sub>2</sub>-Gitter der Erdalkalimetallhalogenide ( $r_{\text{Kation}}/r_{\text{Anion}}$ )

A/B	F	Cl	Br	I	OH
Be	β-Cristobalit (0,23) <span style="color: red;">kovalent</span>	—	—	—	—
Mg	Rutil (0,48)	CdCl <sub>2</sub> (0,36)	CdI <sub>2</sub> (0,33)	CdI <sub>2</sub> (0,30)	CdI <sub>2</sub>
Ca	CaF <sub>2</sub> (0,73)	Rutil (0,55)	Rutil (0,51)	CdI <sub>2</sub> (0,46)	CdI <sub>2</sub>
Sr	CaF <sub>2</sub> (0,83)	CaF <sub>2</sub> (0,63)	SrBr <sub>2</sub> * (0,58)	SrI <sub>2</sub> * (0,52)	—
Ba	CaF <sub>2</sub> (0,99)	PbCl <sub>2</sub> (0,75)	PbCl <sub>2</sub> (0,69)	PbCl <sub>2</sub> (0,63)	—

Ionen- Schichtengitter  
 Verformbarkeit nimmt zu →  $r_{\text{Anion}}$  nimmt zu

\* SrBr<sub>2</sub>: eigener Strukturtyp; komplexe Struktur, CoN = "8"; PbCl<sub>2</sub>: CoN(Pb) = 9  
 SrI<sub>2</sub>: eigener Strukturtyp, CoN(Sr) = 7

### 5.3 Technisch wichtige Verbindungen

Aus diesem Bereich sollen nur das in enormen Mengen abgebaute Calciumcarbonat und das in seiner Verwendung stark rückläufige Calciumcarbid angeführt sein.

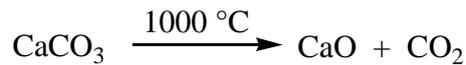
Calciumcarbonat, Calciumoxid (beide tragen den Trivialnamen Kalk)

Calciumcarbonat kommt in der Natur in riesigen Lagern als Kalkstein, Kreide\*, Marmor (alle kristallisieren in der Calcitstruktur) und als Doppelcarbonat CaCO<sub>3</sub> · MgCO<sub>3</sub> (Dolomit) vor.

Verwendung von CaCO<sub>3</sub>: 3 · 10<sup>9</sup> t a<sup>-1</sup>.

\*Die heute verwendete Kreide besteht aus Gips (CaSO<sub>4</sub> · 2 H<sub>2</sub>O).

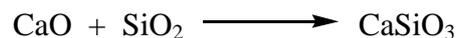
Calciumcarbonat wird im größten Maßstab durch das Kalkbrennen in Calciumoxid überführt.



Das hierbei resultierende Calciumoxid (gebrannter Kalk) findet neben Anwendungen in der Chemie (vgl. Ammoniak-Soda-Verfahren) vornehmlich Verwendung als:

a) Basischer Zuschlag beim Hochofenprozeß.

Werden zur Eisenerzeugung kieselsäurehaltige ( $\text{SiO}_2$ ) oder tonerdehaltige ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Erze eingesetzt, so lassen sich diese sauren Oxide (Gangart) mit CaO in eine tief schmelzende Schlacke überführen.



Die hierbei entstehenden Calciumaluminiumsilikate lassen sich aufgrund ihrer Nichtmischbarkeit und der verschiedenen Dichte gut von dem bei der Hochofentemperatur ebenfalls flüssigen Roheisen abtrennen. Verwendung als Zementkomponente.

b) Baustoffindustrie

Gebrannter Kalk reagiert mit Wasser stark exotherm zum gelöschten Kalk, der ebenso wie CaO eine wichtige Komponente der Baustoffindustrie ist.

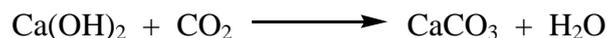


Gebrannter und gelöschter Kalk sind die entscheidenden Komponenten in Mörtel und Zementen.

Zement: Gemisch aus CaO (Hauptbestandteil),  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , Eisenoxiden u.a., ergibt beim Härten vornehmlich Calciumsilikat

Mörtel:  $\text{Ca(OH)}_2$  und Sand

Abbindungen von Mörtel:

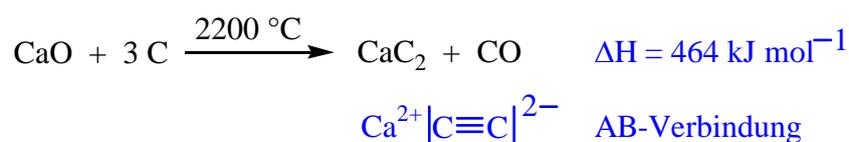


Das Abbinden beruht auf der Reaktion des in der Luft enthaltenen  $\text{CO}_2$  mit dem gelöschten Kalk zu  $\text{CaCO}_3$ , das in Form verfilzter Nadelchen resultiert, die in das Mauerwerk eindringen und den Zusammenhalt bewirken.

CaO wird weiterhin genutzt zum Abstumpfen saurer Böden (durch sauren Regen).

c) Calciumcarbid

Diese Verbindung wird seit langem großtechnisch allerdings mit absinkender Tendenz (Abnahme der Weltproduktion in den letzten Jahren auf derzeit:  $2 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ ) elektrothermisch gewonnen.



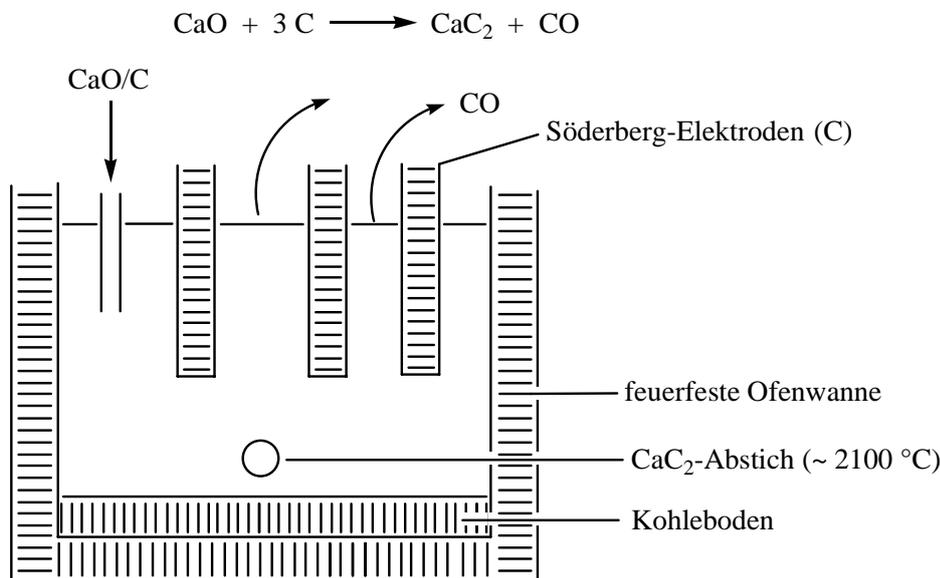
### Elektrothermische Verfahren

Formelmäßig sieht die Bildung von Calciumcarbid recht einfach aus. Ein Problem stellt die Erzielung der hohen Betriebstemperatur dar, die nur auf elektrothermischem Wege (nicht zu verwechseln mit den elektrochemischen Verfahren) realisierbar ist.

Erreicht werden diese im Lichtbogenofen, ein mit einer feuerfesten Auskleidung versehener rechteckiger Behälter, der zum Schutz gegen das geschmolzene Carbid und zur besseren Stromleitung mit Kohleblöcken ausgelegt ist.

In die mit den Ausgangsstoffen gefüllte Apparatur werden **Söderberg-Elektroden** eingeführt, die aus Stahlblechmänteln bestehen, in welche die Elektrodenmasse aus graphitierten Anthrazit, Koks und Pech eingeführt wird. Die Energiezufuhr erfolgt durch elektrischen Wechselstrom, wobei sich an den Elektrodenenden Lichtbögen von 3000 °C bis 4000°C ausbilden. Der Großteil der Energieumwandlung findet über eine Widerstandsheizung zwischen den sich berührenden Kokskörnern der Rohstoffmischung statt.

Da die von oben eingebrachten Söderberg-Elektroden selbst auch das Reduktionsmittel Kohlenstoff enthalten, werden sie unter CO-Bildung teilweise mitverbraucht. In dem Maße wie sie abbrennen, wird von oben eine neue Kohlenstoffstampfmasse nachgeführt.



Daten:

120 - 140 V und  
ca. 130 kA pro Phase

Energieverbrauch je  
t CaC<sub>2</sub> ca. 3 MWh

### *Produkte elektrothermischer Verfahren:*

Ferrosilicium, Silicium für Elektronikzwecke

Ferrochrom

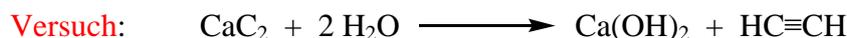
Calciumcarbid

Phosphor (s. später)

Graphit

### Verwendung von Calciumcarbid

a) Acetylen-Erzeugung (in den USA gehen 85% von CaC<sub>2</sub> in diesen Prozess).



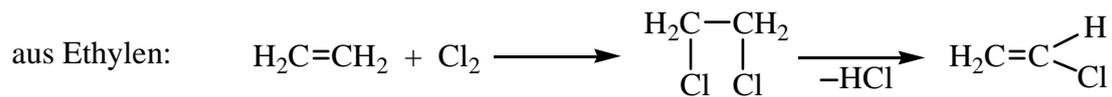
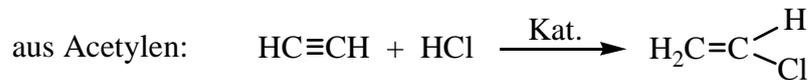
Dieser Formelumsatz wird durch den ionischen Aufbau von Calciumcarbid (Calciumacetylid) ermöglicht.

$\text{Ca}^{2+} \text{C}_2^{2-}$  in einem tetragonal verzerrten Kochsalzgitter.

Das  $C_2^{2-}$ -Ion ( $|C\equiv C|^{2-}$ ) kann als Dianion der schwachen Säure Acetylen angesehen werden.

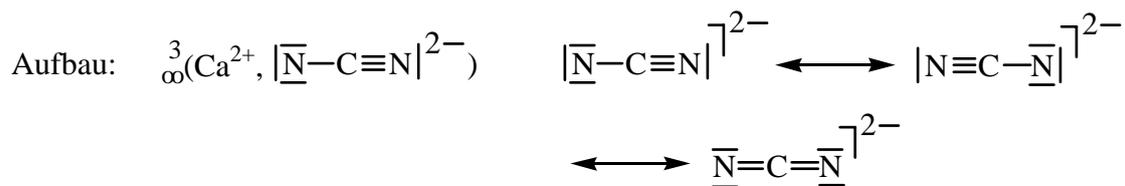
Die Acetyलगewinnung aus Calciumcarbid ist stark rückläufig, da mit Ethylen eine günstigere Alternative zur Verfügung steht.

**Beispiel:** Gewinnung von Vinylchlorid für die PVC-Erzeugung:



Obgleich Ethylen derzeit preisgünstiger zu haben ist, bietet Acetylen den Vorteil, auf Kohlebasis herstellbar zu sein, während Ethylen Erdöl als Basis benötigt.

b) Kalkstickstoff, Hauptkomponente: Calciumcyanamid



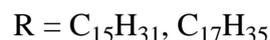
Einsatzgebiete: Landwirtschaft (Langzeitdünger)

Kunststoffe

Bei beiden Gebieten ist es allerdings heute weitgehend von Harnstoff verdrängt.

Wasserhärte

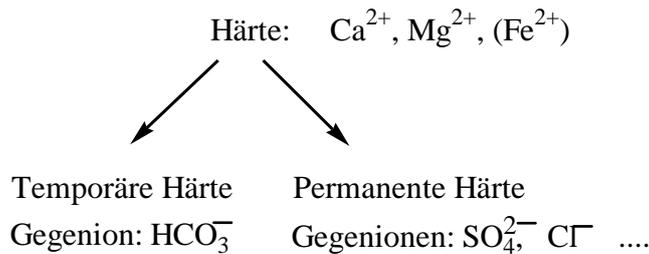
Neben diesen durchaus positiven Aspekten weisen Calciumsalze auch weniger angenehme Eigenschaften auf. Neben gelösten  $Mg^{2+}$ - und gelegentlich auch  $Fe^{2+}$ -Ionen sind sie der Hauptverursacher der Wasserhärte. Diese äußert sich in der leichten Bildung von „**Fettseifen**“, die mit Seifen, d.h. mit Natriumsalzen längerkettiger Carbonsäuren, etwa Natriumstearat, als in Wasser unlösliche Feststoffe ausflocken.



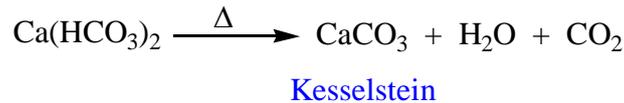
**Versuch:** Natriumstearat mit Leitungswasser und mit vollentsalztem Wasser umsetzen.

Die schwerlöslichen Fettseifen können sich beim Waschvorgang auf Textilien niederschlagen und diese unansehnlich machen („**Grauschleier**“).

Die Art der vorliegenden Wasserhärte wird durch die Anionen bestimmt:

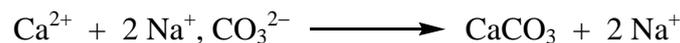


Die Temporäre Härte kann durch einfaches Erhitzen und Bildung von schwerlöslichem  $\text{CaCO}_3$  (Kesselstein) beseitigt werden:



Permanente Härte wird durch andere gelöste Calciumsalze, vornehmlich durch  $\text{CaSO}_4$  und  $\text{CaCl}_2$ , verursacht und ist durch einfaches Erhitzen der wässrigen Lösung nicht zu beseitigen. Zur Abhilfe können dienen:

a) Umsetzung mit Soda zu schwerlöslichem Calciumcarbonat (s. Waschmittel):



b) Ionenaustausch

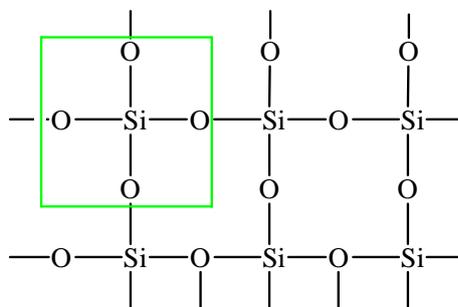
**Versuch: Vollentsalzung von Leitungswasser mit Kationen- und Anionenaustauscher**

(Nachweis von  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  usw. -Ionen)

### Prinzip

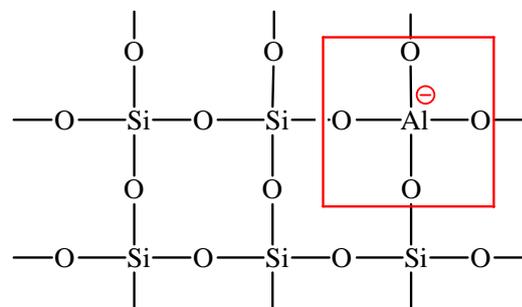
Verteilungsverfahren zwischen einer flüssigen und einer festen Phase. Im gewählten Beispiel stellt die wässrige Lösung die flüssige Phase dar, während als feste Phase der eigentliche Austauscher dient, der als hochpolymeres Netzwerk vorliegt. Aufbau und Funktionsweise eines Ionenaustauschers lassen sich folgendermaßen veranschaulichen:

Beim  $\text{SiO}_2$  beispielsweise liegt ein dreidimensionales Gitter ohne Ladungen vor. Wird nun ein Teil der in diesem Gitter vorhandenen  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder durch  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Einheiten ersetzt, so werden durch das gegenüber dem Silicium um ein Elektron ärmere Aluminium negative Ladungen fest im Koordinationsgitter des  $\text{SiO}_2$  verankert.



$\text{SiO}_2$ -Gitter (ungeladen)

Ein  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder



Einbau negativer Ladungen in das  $\text{SiO}_2$ -Gitter (Zeolith-Typ): Alumosilikat

vgl. Phosphatfreie Waschmittel

Nach dem Elektroneutralitätsgesetz müssen die im Gitter verankerten Ladungen (**Festionen**) durch eine entsprechende Anzahl positiv geladener Gegenionen, etwa  $\text{H}_3\text{O}^+$ ,  $\text{Na}^+$ , usw., kompensiert werden. Im Gegensatz zu den Festionen sind diese Ionen jedoch im Gitter relativ frei beweglich und können durch andere Ionen ersetzt werden (ausgetauscht werden). Der skizzierte Typ stellt somit einen **Kationenaustauscher** dar.

Unterscheidung in

Kationenaustauscher mit Festionen wie etwa  $\text{(P)}\text{-SO}_3^-$ ,

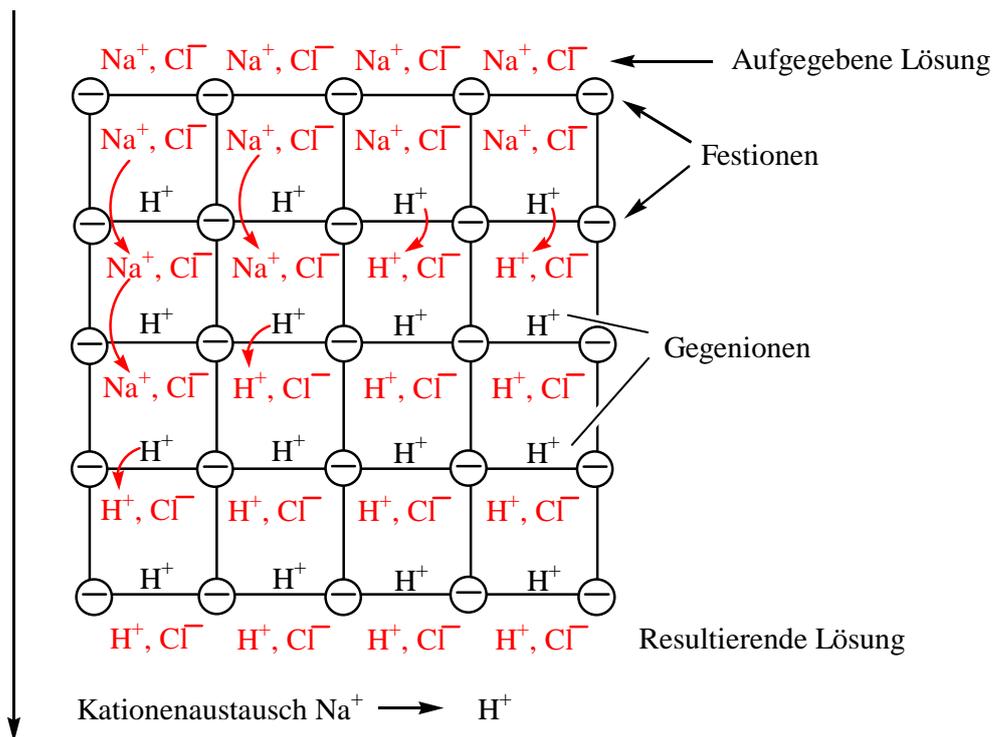
$\text{(P)} = \text{Polymer}$   $\text{(P)}\text{-COO}^-$ ,  $\text{(P)}\text{-HPO}_3^-$

Anionenaustauscher, bei denen vornehmlich in das feste Netzwerk verankerte Ionen wie

$\text{(P)}\text{-NH}_3^+$ ,  $\text{(P)}\text{-NH}_2^+$   $\text{(P)}\text{-N}^+=\text{C}(\text{P})$ ,  $\text{(P)}\text{-NR}_3^+$

(Ammoniumionen) als Festionen dienen.

Der Austauschvorgang soll am Beispiel eines Kationenaustauschers, bei dem als Gegenionen zu den negativen Gerüstladungen  $\text{H}_3\text{O}^+$  oder einfacher  $\text{H}^+$ -Ionen vorliegen, demonstriert sein. Wird dieser Austauscher in eine senkrecht aufgestellte Säule gefüllt und hierauf eine NaCl-Lösung gegeben, so laufen folgende Austauschprozesse ab:



Laufrichtung

Wenn in eine Zelle, die ursprünglich ein  $\text{H}^+$ -Ion enthielt, ein gelöstes  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$ -Paar eintritt, so kann entweder dieses Paar unverändert weiter wandern oder ein  $\text{H}^+, \text{Cl}^-$ -Paar austreten. Setzt man voraus, dass  $\text{H}^+$  und  $\text{Na}^+$  vom Festion gleichermaßen stark gebunden werden, dann beträgt die Wahrscheinlichkeit des  $\text{Na}^+/\text{H}^+$ -Austausches 50% oder  $\frac{1}{2}$ . Da sich der Austauschvorgang mit noch vorhandenem  $\text{Na}^+, \text{Cl}^-$  in jeder tiefer liegenden Zelle wiederholt,

wird die Wahrscheinlichkeit des Austretens von  $\text{Na}^+$ -Ionen bei  $n$  Austauschvorgängen  $(\frac{1}{2})^n$ .

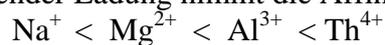
Bei einer hinreichenden Länge der Austauschersäule, d.h. bei  $n \rightarrow \infty$  wird  $(\frac{1}{2})^n \rightarrow 0$  gehen, wird sich das gesamte aufgegebene  $\text{NaCl}$  als  $\text{HCl}$  aus der Säule isolieren lassen.

Gibt man die so erhaltene  $\text{H}^+, \text{Cl}^-$ -Lösung auf einen Anionenaustauscher, bei dem als Gegenionen  $\text{OH}^-$ -Molekülonen vorliegen, so werden hier die  $\text{Cl}^-$ -Ionen gegen  $\text{OH}^-$ -Ionen ausgetauscht.

Die  $\text{NaCl}^-$ -Lösung ist in fremdionenfrees „vollentsalztes“ Wasser übergeführt worden.

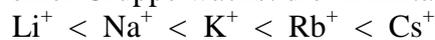
### Selektivität des Kationenaustauschs

a) Mit steigender Ladung nimmt die Affinität der Ionen zum Austauscher zu.



—————> Affinität nimmt zu

b) Innerhalb einer Gruppe wächst die Affinität mit steigender Massenzahl



Hinweis auf die Belegkapazität (mol Ionen/kg Austauscher­masse), Regeneration usw.

### Anwendungsbeispiele

Wasserenthärtung ( $\text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+} \rightarrow \text{Na}^+$ )  $\Rightarrow$  [phosphatfreie Waschmittel](#)

Vollentsalzung von Wasser

Analytik: Austausch und indirekte Bestimmung schwer erfassbarer Ionen etwa

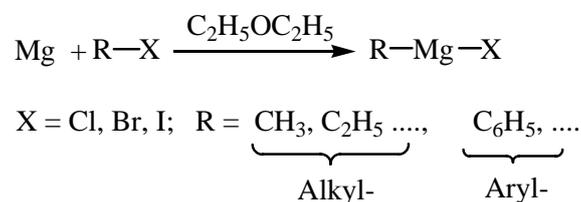
$\text{Na}^+/\text{H}^+, \text{NO}_3^-/\text{OH}^-$

Trennverfahren der Lanthanoide als  $\text{Ln}^{3+}$

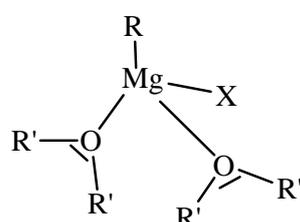
Präparative Anwendungen:  $\text{HNCS}$  aus  $\text{KSCN}$  oder  $\text{H}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  aus  $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  usw.

### Grignard-Verbindungen (Grignard: Nobelpreis 1912)

Die in der organischen und in der metallorganischen Chemie vielfältig eingesetzten Grignardverbindungen gehören zu den Organometallverbindungen, d.h. zu den Substanzen, die mindestens eine Metallkohlenstoffbindung im Molekül enthalten. Sie entstehen durch die direkte Einwirkung von Magnesiumspänen auf Alkyl- oder Arylhalogenide in Gegenwart von Ethern.

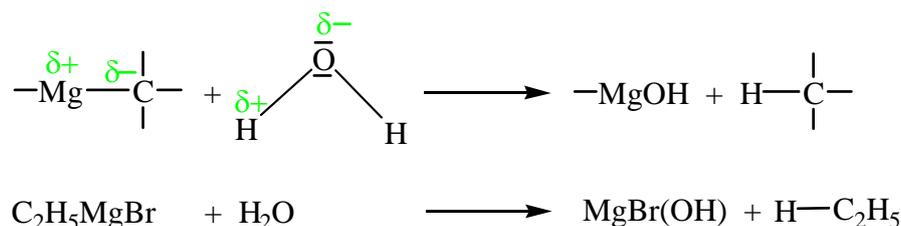


Die Anwesenheit von Ethern ist unbedingt erforderlich, um die Elektronendichte an Mg und gleichzeitig auch die CoN auf die Zahl 4 zu erhöhen.



feste Grignardverbindung  
CoN (Mg) = 4  
verzerrtes Tetraeder

Mit Wasser werden Grignard-Verbindungen zersetzt:



Wichtigstes Einsatzgebiet der Grignard-Verbindungen in der elementorganischen Chemie ist die Übertragung von Alkyl- oder Arylgruppen auf elektronegativere Elemente (Transalkylierung bzw. Transarylierung). Beispiel:



## Flammenfarben der Erdalkalimetalle

### 6.0 Elemente der Gruppe 16 (Chalkogene)

In dieser Gruppe manifestiert sich stärker als in den bisher behandelten die Änderung der Elementeigenschaften beim Übergang von den leichteren zu den schwereren Homologen. So finden sich hier die typischen Nichtmetalle Sauerstoff und Schwefel, die Halbmetalle (Eigenhalbleiter) Selen und Tellur und das „Metall“ Polonium.

Element	(Form)	Fp [°C]	Kp [°C]	I <sub>1</sub> [kJ mol <sup>-1</sup> ]	χ
O	O <sub>2</sub>	-218,9	-183	1321	3,5
S	S <sub>8</sub>	119,0	444,0	1007	2,6
Se	grau	220,5	685	948	2,5
Te		450	1390	877	2,1
Po		254	962	819	2,0

Valenzelektronenkonfiguration:  $n s^2 n p^4$ ,  $n = 2$  bis  $6$

Formal können diese Atome entweder durch Abgabe von 6 oder durch Aufnahme von 2 Elektronen die angestrebte Edelgaskonfiguration erreichen. Die erstgenannte Möglichkeit ist jedoch auszuschließen, da generell so hohe Ionenladungen bei diesen Elementen nicht auftreten können (Ionenradien: 9 pm für „O<sup>6+</sup>“; 29 pm für „S<sup>6+</sup>“).

Wegen des stark differierenden chemischen Verhaltens lassen sich verallgemeinernde Aussagen kaum machen. Aus diesem Grunde werden auch die Elemente einzeln diskutiert.

#### 6.1 Die Elemente, Vorkommen und Gewinnung

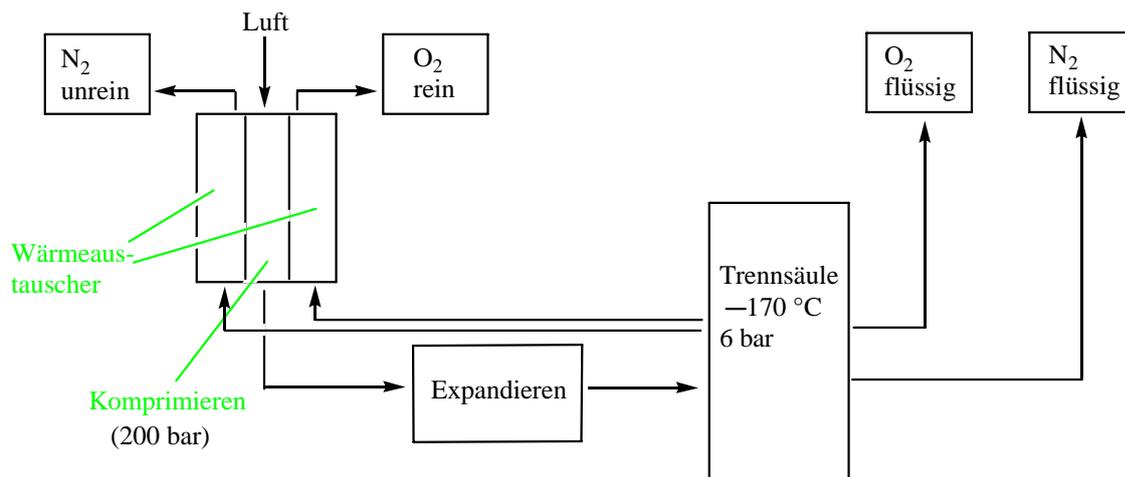
Element	Vorkommen	
O	ca. 50%	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Silikate, Elementoxide (allgemein)
S		S <sub>8</sub> , Sulfide: FeS <sub>2</sub> (Pyrit), ZnS (Zinkblende), PbS (Bleiglanz), Sulfate: MgSO <sub>4</sub> , CaSO <sub>4</sub> , BaSO <sub>4</sub> , fossile Brennstoffe
Se		Metallselenide (Begleiter in Sulfiden)
Te		Metalltelluride (Begleiter in Sulfiden)
		Gewinnung bei der Kupfer-Raffination

### Gewinnung:

**Sauerstoff:** (Wichtigstes Oxidationsmittel in der Technik). Gewinnung fast ausschließlich aus der Luft nach dem **Linde-Verfahren** unter Nutzung des **Joule-Thomson-Effektes** (Thomson, später Lord Kelvin). Komprimierte reale Gase kühlen sich beim Expandieren um  $1\text{ °C}/4\text{ bar}$  ab.

Luft (trocken); Zusammensetzung:  $\text{N}_2$ : 78,1 Vol.%,  $\text{O}_2$ : 20,93 Vol.%, Ar: 0,9 Vol.%,  $\text{CO}_2$ : 0,036 Vol.%.

### **Schema (stark vereinfacht):**



Luft wird komprimiert. Die dabei auftretende Kompressionswärme wird im Gegenstrom durch die kalten aus der Trennsäule kommenden Gase abgeführt. Bei der nachfolgenden Expansion kühlt sich die Luft ab. Diese Prozesse können je nach Anlagentyp mehrfach wiederholt werden. Nach der Verflüssigung erfolgt die Auftrennung durch fraktionierende Destillation, wobei zuerst der leichter flüchtige Stickstoff,  $K_p = -196\text{ °C}$ , dann der Sauerstoff destillieren ( $K_p = -183\text{ °C}$ ).

Kapazität großer Anlagen:  $650\,000\text{ m}^3\text{ Luft/Stunde}$

$\text{O}_2$ -Produktion: Die Zahlen schwanken zwischen  $10^8$  bis  $10^9\text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$

### Einsatzgebiete:

Stahlerzeugung (Linz-Donawitz-Prozeß)

Hochofenprozeß

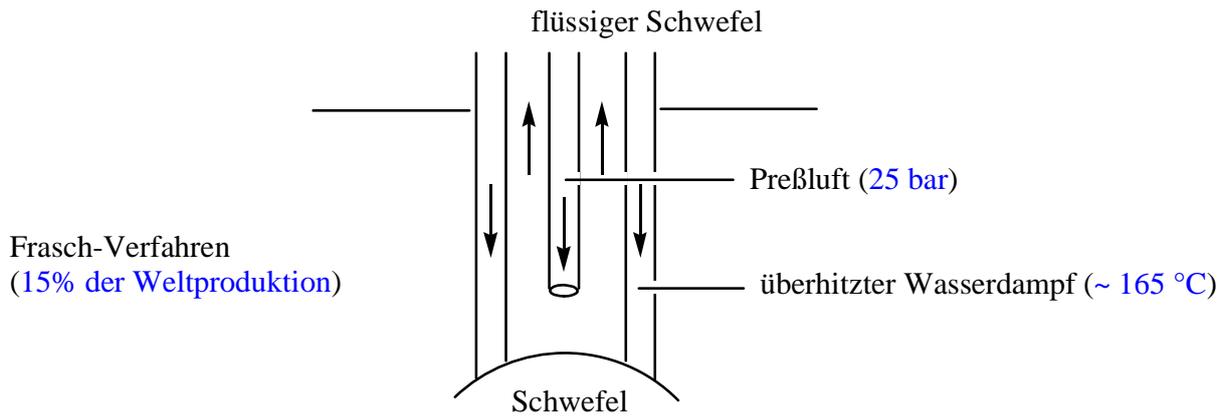
Schweißtechnik

Oxidationsprozesse in der chemischen Technik

**Versuch:** Demonstration einiger Eigenschaften von  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  (flüssig).

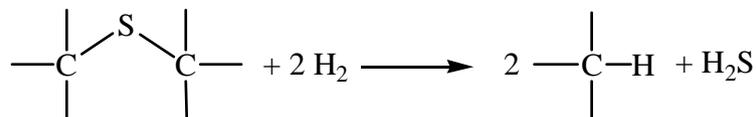
**Schwefel:** Entsprechend den verschiedenen Vorkommensarten wird sowohl der elementare Schwefel als auch der an andere Elemente gebundene gewonnen.

Da sich der elementare Schwefel (USA, Kanada) meist in Tiefen um 200 m unter Schwemmsandschichten findet, wird er nicht bergmännisch abgebaut, sondern mit Hilfe von hochgespanntem, überhitztem Wasserdampf ( $165\text{ °C}/16\text{ bar}$ ) ausgeschmolzen und mit Pressluft zur Oberfläche befördert.

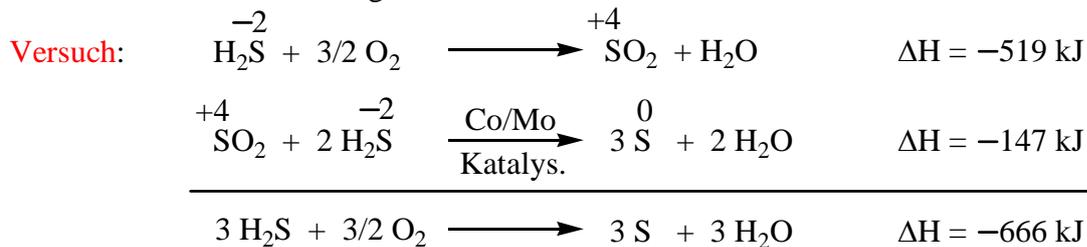


Steigende Bedeutung hat ein anderes Verfahren zur Schwefelgewinnung erhalten (heute 80% der Weltproduktion an Schwefel) und zwar die Oxidation von  $\text{H}_2\text{S}$ , das als unerwünschter Begleiter im Erdgas und in Industriegasen auftritt. (850 000 t aus Süddoldenburg).

$\text{H}_2\text{S}$ : Entweder im Erdgas vorhanden oder durch Entschwefelung von Erdöl gewonnen.



Die im **Claus-Prozeß** durchgeführte Oxidation verläuft in zwei Stufen:



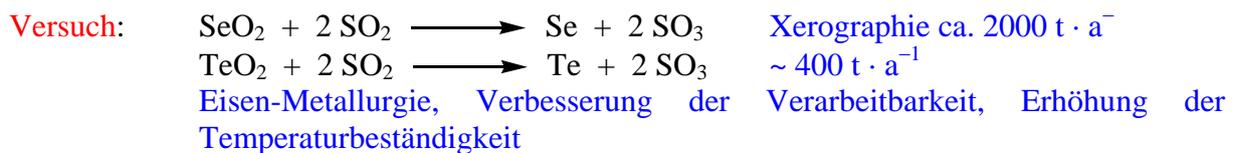
Der Claus-Prozeß lässt sich prinzipiell auch in einem Reaktionsschritt durchführen, wobei allerdings die Abführung der beträchtlichen Wärmemenge vom Katalysator Schwierigkeiten bereitet.

Einen weiteren Zugang ergibt die Pyrit-Abröstung (vgl. später).

Jahresverbrauch: 35 Millionen t Schwefel +  $55 \cdot 10^6$  t Rohschwefel

Einsatzgebiet: > 85 – 90% für  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Gewinnung

*Selen und Tellur: Die Isolierung dieser seltenen Elemente erfolgt durch Einleiten des stärkeren Reduktionsmittels  $\text{SO}_2$  in Lösungen von  $\text{SeO}_2$  bzw.  $\text{TeO}_2$ .*

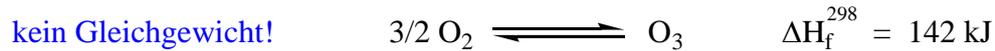


## 6.2 Chemie des Sauerstoffs

### a) Allotropie

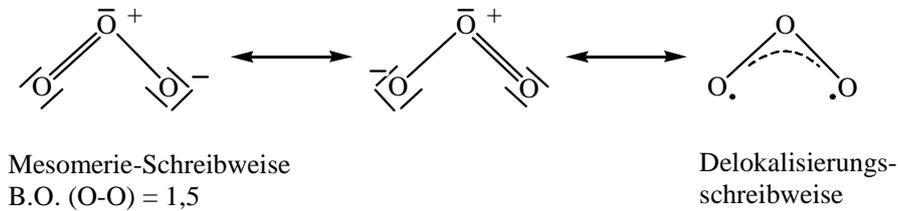
Der Sauerstoff kann in zwei Modifikationen mit unterschiedlicher Molekülgröße auftreten: als  $\text{O}_2$  und als  $\text{O}_3$  (Ozon).

**Versuch:** Siemensscher Ozonisor



Wegen der endotherm, exotrop verlaufenden  $\text{O}_3$ -Bildung ist dieses im gesamten Temperaturbereich thermodynamisch in – oder metastabil gegenüber dem Sauerstoff.

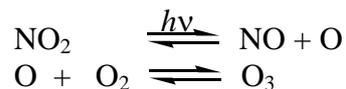
$\text{O}_3$ : Elektronendelokalisierung



Neben der thermodynamischen Instabilität ist Ozon durch seine hohe Oxidationskraft (geringe Aktivierung) charakterisiert. Nach Fluor besitzt es unter den bekannteren Oxidationsmitteln das höchste Oxidationspotential → starkes Bakteriengift, Desinfektionsmittel.

[Verdacht auf krebserregende Wirkung \(1995\)](#)

Bildung in der Atmosphäre:



**Versuch:**  $\text{O}_2$  + Terpentin,  $\text{O}_3$  + Terpentin

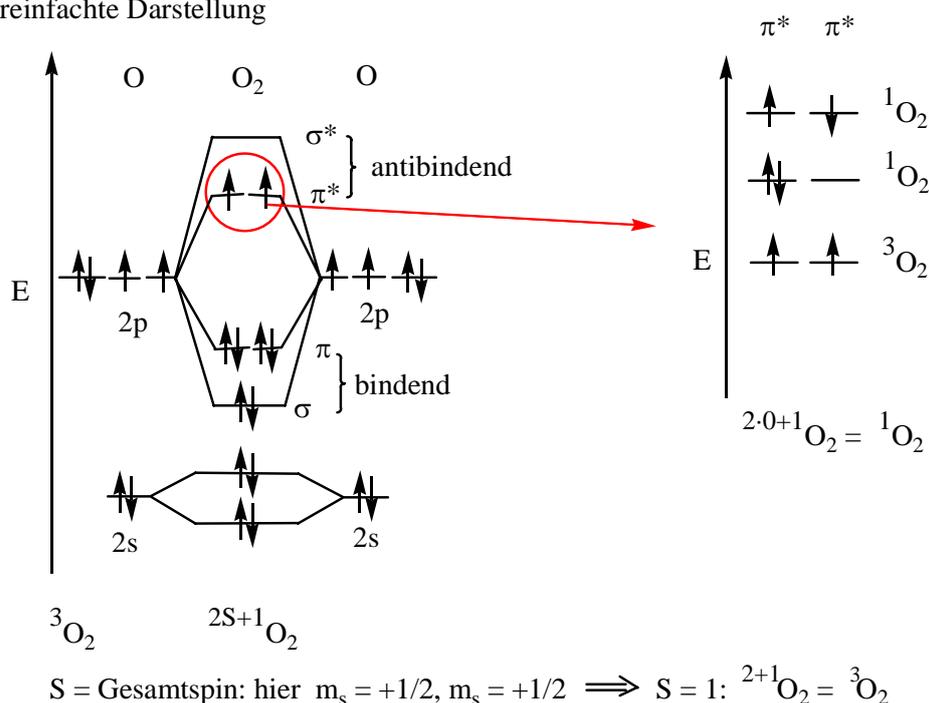
*Literaturente: Queen Mum spritzte  $\text{O}_3$*

*Die britische Königinmutter „Queen Mum“ (100) hält sich mit regelmäßigen Ozonspritzen fit. Wie eine englische Zeitung berichtet, ist die alte Dame überzeugt, dass die Injektionen von verflüssigtem Ozon für ihren guten Gesundheitszustand mitverantwortlich sind. Die Behandlung ist allerdings umstritten: Im staatlichen britischen Gesundheitsdienst bekommt man die Spritzen nicht, wohl aber bei Ärzten, die sich der alternativen Medizin verschrieben haben.*

$\text{O}_2$ : Grundzustand  $^3\Sigma_g^-$ . Erläuterung in fortführenden Vorlesungen. Festzuhalten: 2 ungepaarte Elektronen.

## Einelektronen-MO-Schema von Sauerstoff

vereinfachte Darstellung

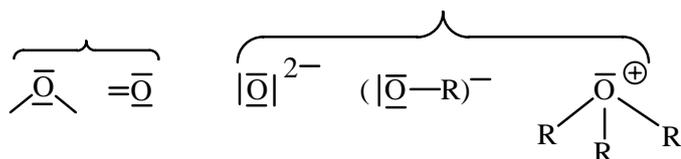


**Versuch:** Erzeugung vom Singulett  $\text{O}_2$

### b) Sauerstoff-Verbindungen

In die Unzahl der bekannten Sauerstoff-Verbindungen lässt sich versuchsweise eine Systematik durch den Bezug auf das O-Atom,  $\text{O}_2^-$ - und  $\text{O}_3^-$ -Molekül bringen.

1.) O-Atom: kovalente und ionische Oxide, Oxonium-Ionen

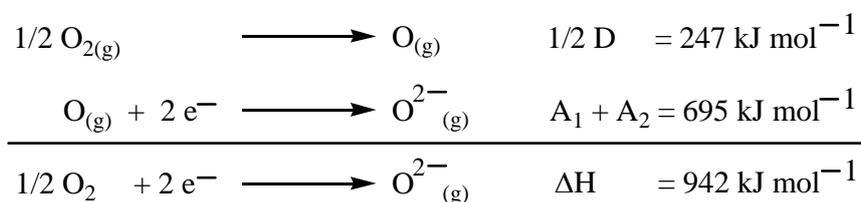


2.)  $\text{O}_2$ -Molekül:  $\text{O}_2^{2-}$  oder  $\overline{\text{O}}-\overline{\text{O}}$ ,  $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}_2^+$   
 Peroxide, ion., kov.; Superoxide Dioxigenyl

3.)  $\text{O}_3$ -Molekül:  $\text{O}_3^-$  (Ozonide)

### Zu 1.: Salzartige Oxide

Die Bildung des Oxidions aus dem  $\text{O}_2$ -Molekül verläuft stark endotherm, wie die dazu notwendigen Reaktionsschritte zeigen.



Entsprechend können salzartige Oxide mit diskreten  $O^{2-}$ -Ionen in den Ionengittern nur dann gebildet werden, wenn dieser positive Zahlenwert durch die Gitterenergie überkompensiert wird. Dies ist der Fall bei den Sauerstoff-Verbindungen der elektropositiven Metalle.

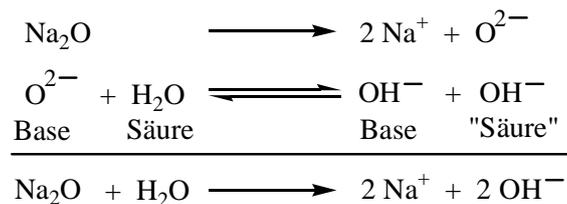
Beispiele:

Oxid	Gittertyp	Gitterenergie [kJ mol <sup>-1</sup> ]
Li <sub>2</sub> O	Antifluorit	2897
Na <sub>2</sub> O	Antifluorit	2520
K <sub>2</sub> O	Antifluorit	2232
Rb <sub>2</sub> O	Antifluorit	2148
MgO	Natriumchlorid	3931
CaO	Natriumchlorid	3479
BaO	Natriumchlorid	3044
α-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Korund	15110

Hinweis: Fluorit MX<sub>2</sub> Antifluorit M<sub>2</sub>X, beispielsweise Li<sub>2</sub>O

Oxide mit hohen Gitterenergien sind meist schwerlöslich in Wasser (MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ...).

Die „löslichen Oxide“ gehen spontan Säure-Base Reaktionen mit dem Wasser ein, da das OH<sup>-</sup>-Ion im Vergleich zum O<sup>2-</sup>-Ion eine „Säure“ darstellt, das allerdings in Wasser die Base schlechthin ist.



*M-OH-Bindungen*, vgl. ClOH und NaOH

Hydroxylhaltige Verbindungen können in Abhängigkeit von der Konstitution der Verbindung und von der Oxidationszahl des Zentralelementes sowohl als Basen als auch als Säuren auftreten.

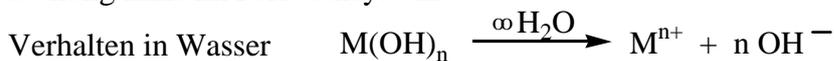
a) Hydroxylhaltige Basen

Kriterien:

Salzartige Festkörper

Metalle in niedrigen Oxidationszahlen

Stellung links im Periodensystem



Beispiele: NaOH, KOH ...

Ca(OH)<sub>2</sub>, Sr(OH)<sub>2</sub> ...

Al(OH)<sub>3</sub>

(amphoter)

b) Hydroxylhaltige Säuren

Kriterien:

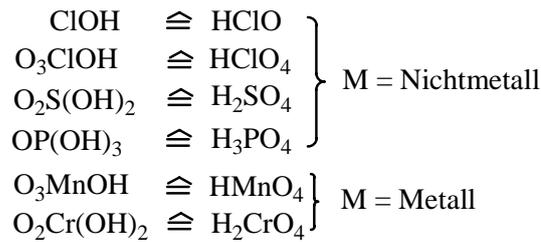
Molekülverbindungen

M ist ein Nichtmetall oder aber ein Metall in hoher Z<sub>ox</sub>

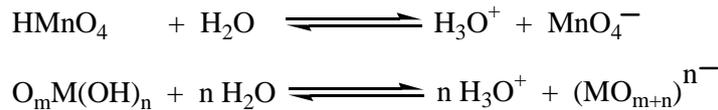
Stellung bevorzugt oben rechts im Periodensystem

Zusammensetzung: O<sub>m</sub>M(OH)<sub>n</sub>; m = 0 – 3

Beispiele: (vgl. auch später)



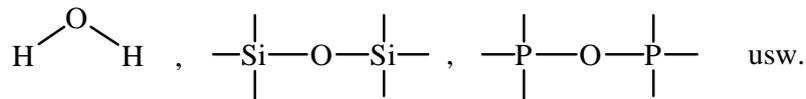
Verhalten in Wasser:



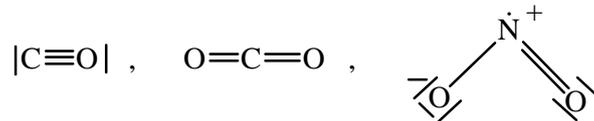
*Kovalente Oxide*

Diese Bindungsart tritt vornehmlich bei der Kombination von Sauerstoffatomen mit Nichtmetallen und weniger elektropositiven Metallen (in hohen Oxidationszahlen) auf. Hierbei ergeben sich zwei Möglichkeiten:

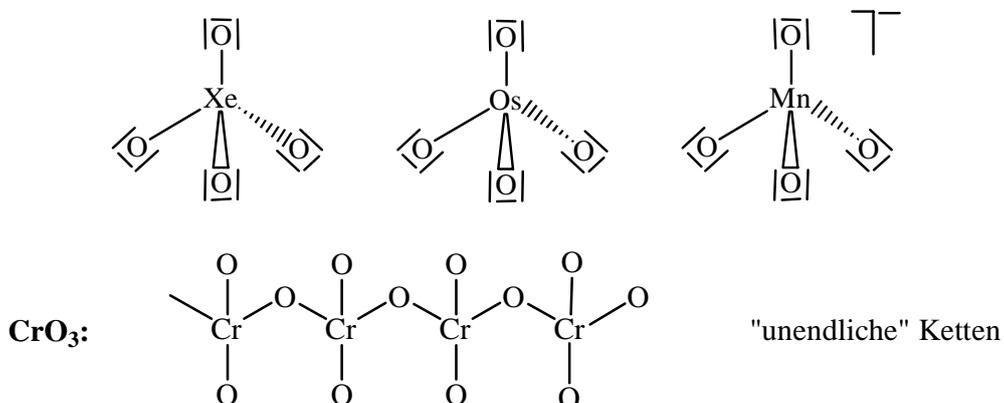
a) Ausbildung von zwei Einfachbindungen zu zwei gebundenen Atomen, z.B.:



b) Ausbildung von Mehrfachbindungen



Während Metalle in niederen Oxidationszahlen meist Ionengitter oder Schichtstrukturen bilden, können beim Vorliegen sehr hoher  $Z_{\text{ox}}$  diskrete Moleküle oder Molekülonen auftreten, z.B.



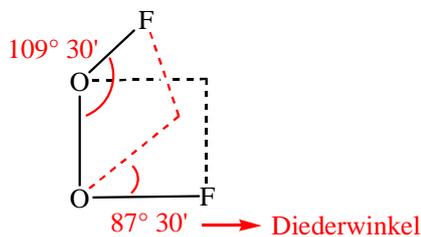
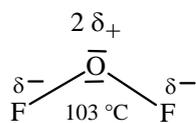
*Halogenoxide und Halogensauerstoffsäuren*

Die Bezeichnung Halogenoxide ist nur bei den schweren Halogenen korrekt, da die binären Verbindungen aus Sauerstoff und Fluor richtiger als Sauerstofffluoride zu bezeichnen sind.

## Sauerstofffluoride

Verbindung	Fp [°C]	Kp [°C]	Darstellungsweg	Bemerkung
OF <sub>2</sub>	-224	-145	$2 \text{F}_2 + 2 \text{NaOH} \longrightarrow \text{OF}_2 + 2 \text{NaF} + \text{H}_2\text{O}$	stabil bis 200 °C
O <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-154	-57 (Zers.)	$\text{O}_2 + \text{F}_2 \xrightarrow[\approx -196 \text{ °C}]{\text{N}}$	instabil
O <sub>4</sub> F <sub>2</sub>	-191	-	$2 \text{O}_2 + \text{F}_2 \xrightarrow{\text{N}}$	sehr instabil

### Strukturen



## Halogenoxide

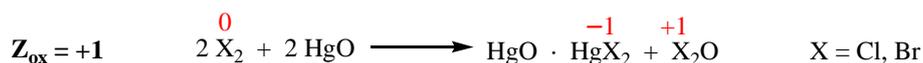
Halogen	Cl	Br	I
mittlerer Z <sub>ox</sub>			
+1	Cl <sub>2</sub> O	Br <sub>2</sub> O	
+2	< ClO, Cl <sub>2</sub> O <sub>2</sub> >		
+3		BrOBrO <sub>2</sub>	
+4	ClO <sub>2</sub> , ClOClO <sub>3</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>4</sub>
+5		Br <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	I <sub>4</sub> O <sub>9</sub>
+6	ClO <sub>3</sub> , Cl <sub>2</sub> O <sub>6</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>5</sub>
+7	Cl <sub>2</sub> O <sub>7</sub>		I <sub>2</sub> O <sub>6</sub>

Die korrekten Oxidationszahlen ergeben sich meist erst aus den Strukturen der Halogenoxide.

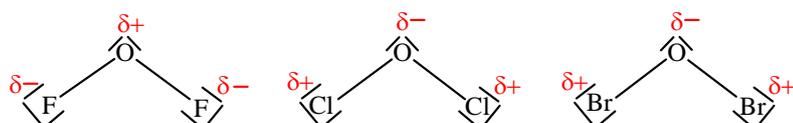
### Darstellung und Strukturen

Die mit Ausnahme von I<sub>2</sub>O<sub>5</sub> durchweg endothermen Halogenoxide sind zwar schon länger bekannt, viele jedoch strukturell erst in den letzten Jahren aufgeklärt worden.

Cl<sub>2</sub>O und Br<sub>2</sub>O: (X<sub>2</sub>O)

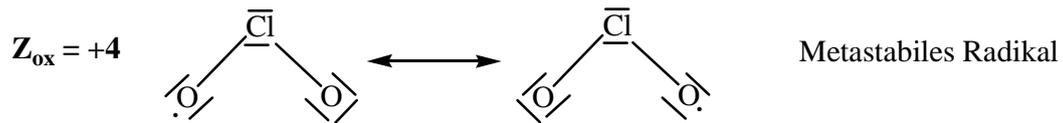
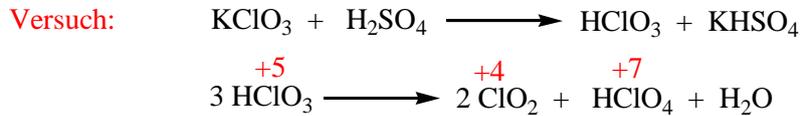


Aufbau analog zu H<sub>2</sub>O:

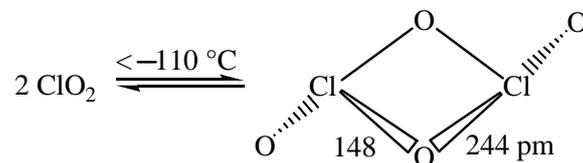


Das oberhalb von -40 °C hochexplosive ClO<sub>2</sub> (in unverdünntem Zustand) kann beispielsweise durch Disproportionierung von Chlorsäure erhalten werden.

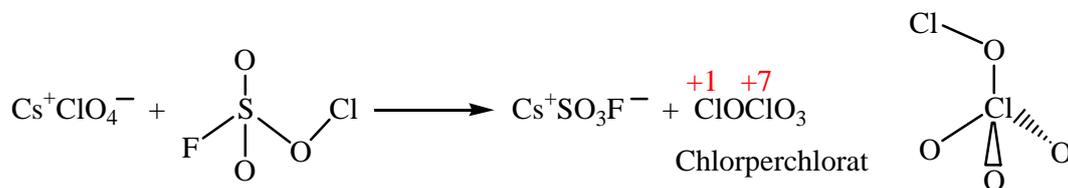
Technisch sehr bedeutendes Produkt zur Papier- und Zellstoffbleiche. Technische Gewinnung:



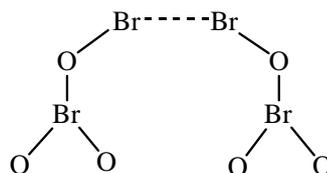
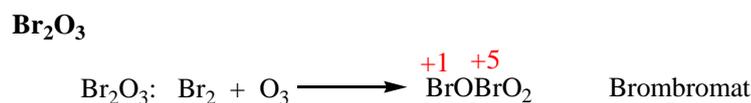
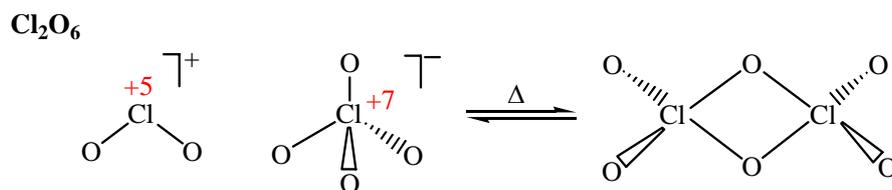
Bei tiefen Temperaturen bildet  $\text{ClO}_2$  ein Dimer



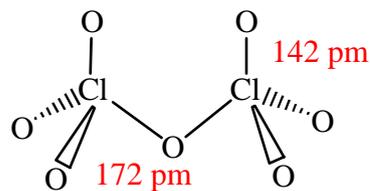
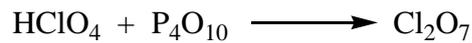
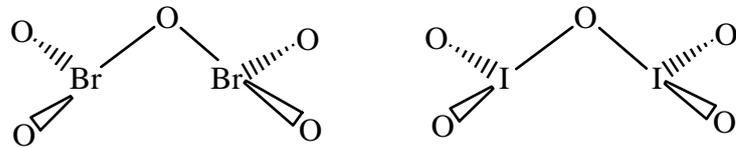
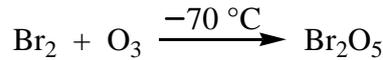
Obleich sie die gleiche Zusammensetzung  $\text{Cl}_2\text{O}_4$  hat, ist die auf folgendem Wege zugängliche Verbindung anders aufgebaut:



$\text{Cl}_2\text{O}_6$ : In festem Zustand Chlorylperchlorat.



$\text{Br}_2\text{O}_5$  und (ähnlich, jedoch mit geändertem Diederwinkel)  $\text{I}_2\text{O}_5$



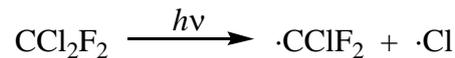
**Iodoxide: Komplizierter Aufbau → Fortgeschrittenenvorlesung**  
 ⇒ Schichtengitter (höherer CoN von Iod)

Die Halogenoxide wurden lange Zeit als eher exotische Verbindungen gehandelt. Das änderte sich schlagartig, als die Bedeutung von Chlor- und Bromoxiden bei der Zerstörung der Ozonschicht in der Stratosphäre bekannt wurde.

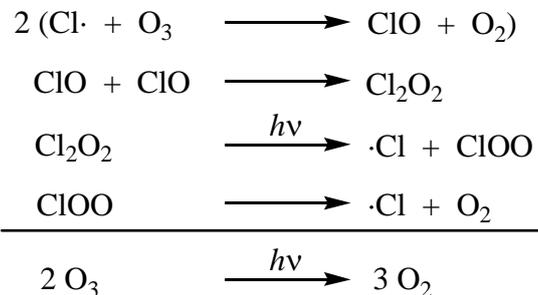
In die Stratosphäre gelangen nur Chlor- oder Bromkohlenwasserstoffe, die stabil genug sind, Zersetzungen im unteren Bereich der Luftschicht zu entgehen.

Beispiel: Chlorfluorkohlenwasserstoffe (CFKWs)

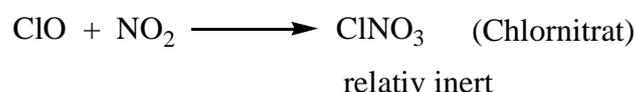
Zersetzung zwischen 15 – 30 km Höhe in der Ozonschicht:



Diese Halogenatome führen zu einem Ozonabbau-Kreislauf:



Teilweise wirksames Immunsystem der Stratosphäre:



### Halogensauerstoffsäuren

Die Halogenoxide sind zum Teil Anhydride von Säuren, die durch die Einwirkung von Wasser auf diese entstehen.

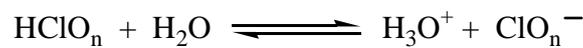
Zusammensetzung:  $O_mXOH$       X = Halogen  
m = 0, 1, 2, 3

### Übersicht:

$Z_{ox}$	F	Cl	$Pk_s$	Br	I
+1 (-1)	HOF <sup>a)</sup>	HClO	7,5	HBrO	
+3		HClO <sub>2</sub>	1,94	< HBrO <sub>2</sub> nur als Salz >	
+5		HClO <sub>3</sub>	-3	HBrO <sub>3</sub>	HIO <sub>3</sub>
+7		HClO <sub>4</sub>	-10	HBrO <sub>4</sub>	HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>14</sub> → Polymer

a)  $Z_{ox}$  von F = -1.

Die Zunahme der Säurestärke in der angezeigten Richtung ist folgendermaßen zu interpretieren. Die zunehmende Koordinierung durch Sauerstoff erhöht die Bildungstendenz und Stabilität der nach



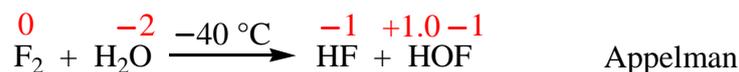
resultierenden Anionen. Zusätzlich bewirkt die hohe Oxidationszahl eine Zunahme der Cl-O-Bindungsenergie.

	$ClO^-$	$ClO_2^-$	$ClO_3^-$	$ClO_4^-$
$r_{Cl-O}$ [pm]	169	157	147	143

Entsprechend ist die Perchlorsäure (im wässrigen System) eine der stärksten der bekannteren Mineralsäuren.

### Darstellung, Verwendung

Die exotischste Verbindung dieser Reihe, die „Hypofluorige Säure“, wurde erstmals 1971 durch vorsichtiges Überleiten von verdünntem Fluor über Wasser erhalten

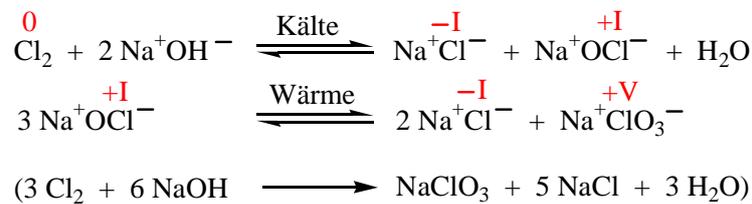


Die ebenfalls lange unbekannt Perbromsäure wurde 1968 vom selben Autor durch Oxidation von Bromaten mit starken Oxidationsmitteln, wie XeF<sub>2</sub>, Elektrolyse oder F<sub>2</sub> in Form ihrer Salze erhalten.

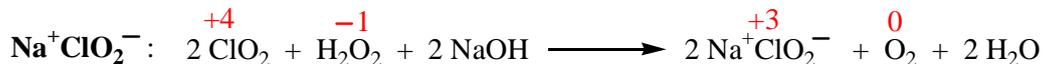
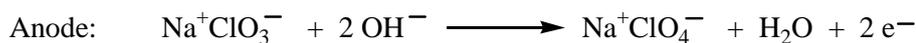


Technische Bedeutung besitzen die Sauerstoffsäuren des Chlors und (vornehmlich ihre Salze), die fast ausschließlich über elektrochemische Methoden gewonnen werden.

Ausgangspunkt ist ein Prozess, den man sonst bei der Chloralkalielektrolyse streng vermeidet: Die Reaktion des gebildeten Chlors mit der ebenfalls gebildeten Natronlauge (kein Diaphragma). Disproportionierungen



Durch anodische Oxidation lassen sich Chlorate in Perchlorate überführen:



H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dient hier als Reduktionsmittel! (siehe später)

**Versuche:** KClO<sub>3</sub> + Zucker, Zünden mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
 KClO<sub>3</sub> + Schwefel, Detonation beim Verreiben  
 KClO<sub>3</sub> + P<sub>4</sub> (unter Wasser) + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, Lichtblitze

### Verwendung

Alle Chlorsauerstoffsäuren, ihre Salze und ClO<sub>2</sub> sind wirkungsvolle, teilweise selektive Oxidationsmittel, worauf sich ihre breite Anwendung gründet:

ClO<sub>2</sub>, NaClO<sub>2</sub>, NaOCl: Bleichmittel in der Zellstoff- und Papierindustrie, Desinfektionsmittel, Wasserentkeimung (ClO<sub>2</sub> wird heute anstelle von Cl<sub>2</sub> eingesetzt, häufiger allerdings H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

NaClO<sub>3</sub>, KClO<sub>3</sub>: Sprengstoffkomponente, Totalherbizid, > 80% von NaClO<sub>3</sub> werden für die ClO<sub>2</sub>-Herstellung eingesetzt. KClO<sub>3</sub> wird aus dem hygroskopischen NaClO<sub>3</sub> durch die folgende Metathesereaktionen gewonnen:



NaClO<sub>3</sub>: ~ 2 · 10<sup>6</sup> t · a<sup>-1</sup>

NaClO<sub>4</sub>: Sicherheitssprengstoff, Feuerwerkskomponente

NH<sub>4</sub>ClO<sub>4</sub>: Feststoffraketenkomponente, Herstellung nach



## Verbindungen mit O–O-Bindungen

Eine Sonderstellung nimmt aus diesem Bereich Wasserstoffperoxid ein, das darum gesondert behandelt wird.

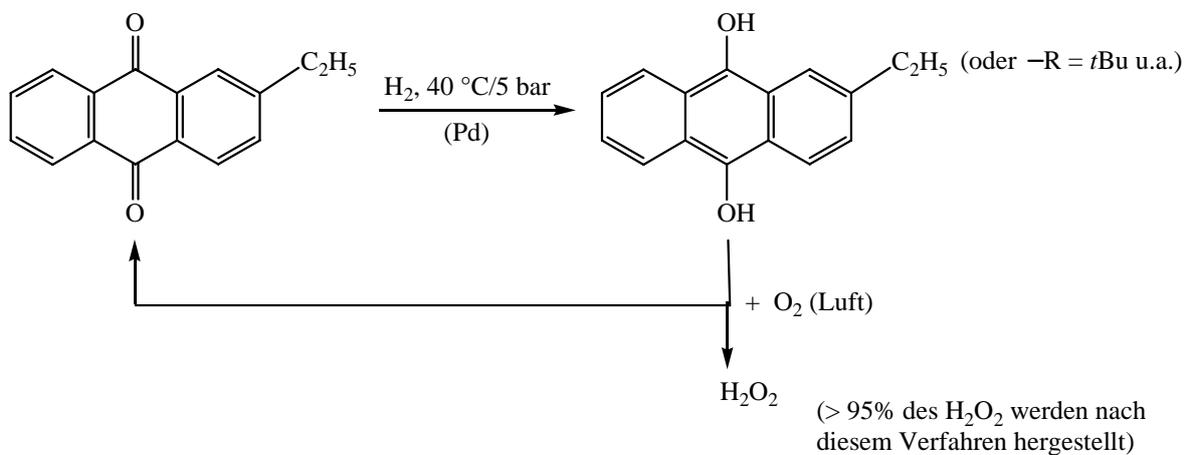
Wasserstoffperoxid,  $H_2O_2$

Kapazität:  $2 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$  (2000)

Diese technisch bedeutende Verbindung wird heute fast ausschließlich nach einem Verfahren gewonnen, in dem indirekt die praktisch nicht durchzuführende Umsetzung

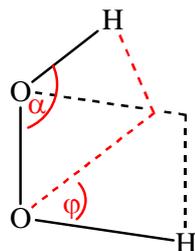


realisiert wird.



2-Ethylanthrachinon wird mit  $H_2$  zum Anthrahydrochinon reduziert, das durch Einblasen von Luft das Chinon zurückliefert und  $H_2O_2$  ergibt.

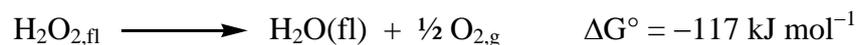
### Struktur



$$\alpha = 95^\circ$$

$$\varphi = 111,5^\circ \quad (\text{Diederwinkel})$$

$H_2O_2$  (100%),  $F_p = +0,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $K_p = 150 \text{ }^\circ\text{C}$ , ist dem Wasser in seinen Eigenschaften zum Teil verwandt. Es ist zwar thermodynamisch stabil gegenüber dem Zerfall in  $H_2$  und  $O_2$  (siehe Bildung), nicht jedoch gegen den Zerfall in  $H_2O + O_2$ .



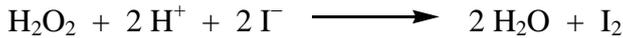
Säure-Base-Verhalten:  $H_2O_2$  ist acid gegenüber Wasser



Redox-Verhalten:

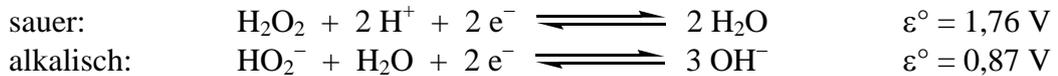
$H_2O_2$  ist im basischen und insbesondere im sauren Medium ein starkes Oxidationsmittel.

### Versuch: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Oxidationsmittel

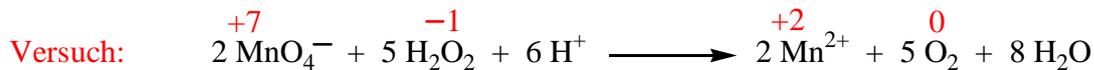


Durchführung:

Zu einer verdünnten Lösung von KI in ca. 100 mL Wasser wird ein Tropfen konzentrierte Schwefelsäure gegeben und so lange H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) zugegeben bis die rote Iodfarbe erscheint.

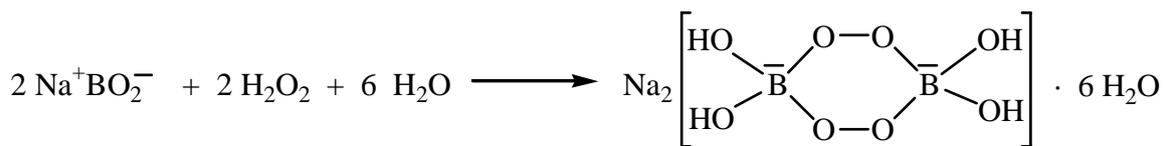


Gegenüber sehr starken Oxidationsmitteln kann H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als reduzierendes Agens auftreten, wobei es selbst zu O<sub>2</sub> oxidiert wird (vgl. ClO<sub>2</sub>-Reduktion zu NaClO<sub>2</sub>).



Verwendung: > 50% Bleichen von Papier und Zellstoff  
~ 40% für Waschmittel

⇒ Natriumperborat (Persil: *Perborat*, *Silikat*)



aktiver Sauerstoff

⇒ „Natriumpercarbonat“ ist dagegen ein Addukt mit Soda.



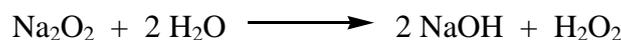
Ionen mit O–O-Bindung (siehe Einelektronen-Termschema)

Ion	O <sub>2</sub> <sup>+</sup>	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Name	Dioxygenyl	Superoxid	Peroxid		
d(O–O)/pm	117	133	148	121	148
N(O–O)	2,5	1,5	1	2	1

*Ionische Peroxide* werden von den schwereren Alkalimetallen und von Ca, Sr und Ba gebildet. Sie sind meist durch Luftoxidation der Metalle erhältlich:



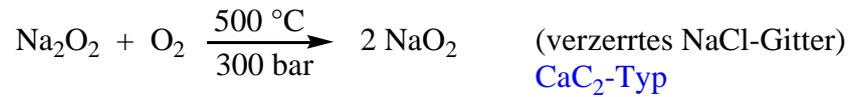
Mit Wasser reagieren sie zu H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> bzw. HO<sub>2</sub><sup>-</sup>



Entsprechend stellen sie wirkungsvolle Oxidationsmittel dar.

**Versuch:** Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> + Sägespäne (+ H<sub>2</sub>O)

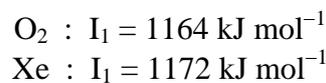
*Superoxide* mit dem Ion  $O_2^-$  leiten sich von dem nur unter  $-40^\circ$  existenten Wasserstoffsuperperoxid  $HO_2$  ab. Sie entstehen durch energische Oxidation der Peroxide:



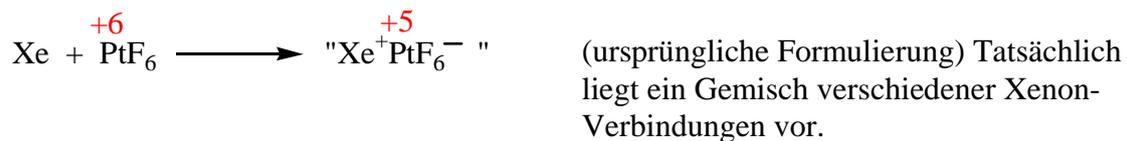
*Dioxigenyl-Salze*,  $O_2^+X^-$ , könnten als wissenschaftliche Kuriosität abgetan werden, wenn nicht ihre Entdeckung den Anstoß zur Synthese der Edelgas-Verbindungen gegeben hätte.



Nach der Auffindung dieser Reaktion stellte Bartlett fest, dass  $O_2$  und Xe nahezu gleiche Ionisierungsenergien besitzen.



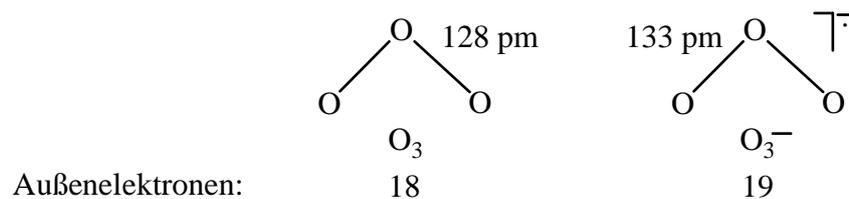
Dies führte zu:



*Ozonide* mit dem Ion  $O_3^-$  resultieren bei der Einwirkung von Ozon auf Alkalimetall-(auch  $NH_4^+$ )superoxide.



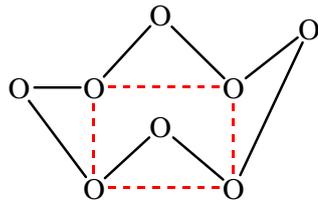
Da  $O_3^-$  19 Elektronen in den Valenzschalen besitzt, ist es ein Radikalanion  $O_3^-$ , in dem das zusätzliche Elektron antibindenden Charakter besitzt.



### 6.3 Chemie des Schwefels

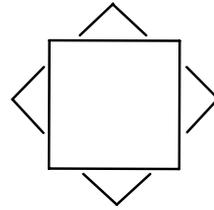
#### a) Allotropie des Schwefels

Der natürlich vorkommende Schwefel liegt überwiegend in Form von Achtringen als Cyclooctaschwefel vor, wobei diese Ringe ein orthorhombisches Molekülgitter bilden.



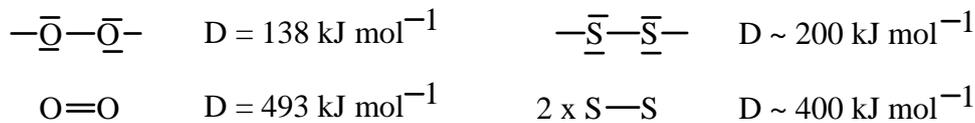
S<sub>8</sub> (exo, exo-Form)

exo= nach außen gerichtet



Anordnung der Schwefel-  
atome in zwei Ebenen

Der divergierende Aufbau von Sauerstoff (O<sub>2</sub>) und Schwefel (cyclo-S<sub>8</sub>) ist auf zwei Gründe zurückzuführen. Im Gegensatz zu Sauerstoff ist der Schwefel weniger geneigt, Mehrfachbindungen auszubilden. Dafür ist die Energie der S–S-Einfachbindung höher als die der entsprechenden O–O-Einfachbindung.

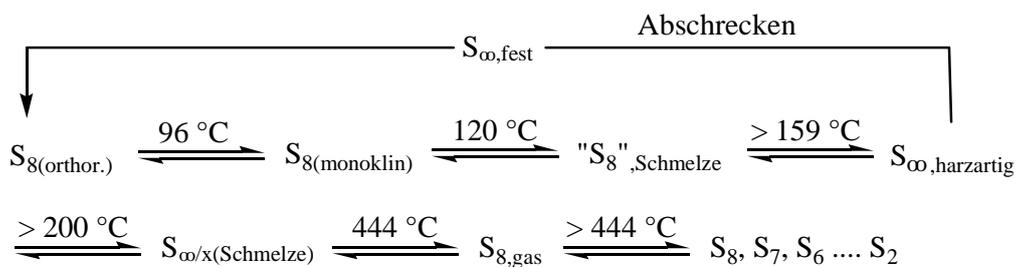


Zwar kann man durch starkes Erhitzen O<sub>2</sub>-analoge S<sub>2</sub>-Moleküle in der Gasphase erzeugen, die beim Kondensieren exotherm S<sub>8</sub> zurückbilden.



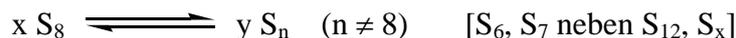
Damit ist die Chemie des elementaren Schwefels durch S–S-Einfachbindungen bestimmt, deren Zahl 6 bis 10<sup>6</sup> in S<sub>x</sub> betragen kann.

Ausgehend von orthorhombischem Schwefel (α-S<sub>8</sub>) ergibt sich folgendes, inzwischen gut untersuchtes Zustandsbild:

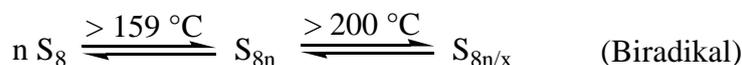


Die beiden kristallinen Formen des Cyclooctaschwefels unterscheiden sich nur durch die unterschiedliche Anordnung der S<sub>8</sub>-Ringe im Molekülgitter (α-S<sub>8</sub>, β-S<sub>8</sub>).

Gleichgewichte im flüssigen Schwefel:



Die dramatische Viskositätserhöhung > 159 °C ist auf die Bildung sehr großer Ring- und Kettenmoleküle (bis 10<sup>5</sup> Schwefelatome) zurückzuführen, die bei höherer Temperatur wieder abgebaut werden zu biradikalischen Kettenmolekülen.



**Versuch:** Erhitzen und Abschrecken von Schwefelschmelzen.

Inzwischen gelang es, neben den thermisch erzeugten Schwefelformen folgende röntgenographisch gesicherte, weitere Ringmoleküle zu synthetisieren.

cyclo-S <sub>x</sub>	S <sub>6</sub>	S <sub>7</sub>	S <sub>8</sub>	S <sub>10</sub>	S <sub>11</sub>	S <sub>12</sub>	S <sub>13</sub>	S <sub>18</sub>	S <sub>20</sub>
Fp/°C	100(d)	39(h)	119(∞)	> 80(d)	74(d)	148(Zers.)		126(∞)	121(∞)

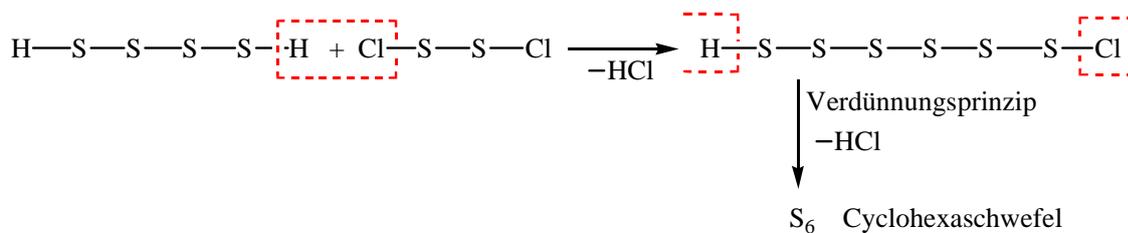
d = Tage  
h = Stunden



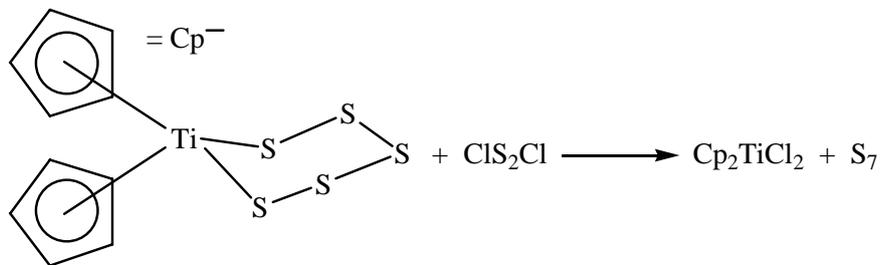
Zur Herstellung dieser allotropen Formen, die beim Erhitzen alle wieder in den thermodynamisch stabilen S<sub>8</sub>-Schwefel übergehen, wurden von **Schmidt (Würzburg)** und insbesondere **Stuedel (Berlin)** folgende Synthesepinzipien genutzt.

### Beispiele:

#### (a) Sulfane + Chlorsulfane



#### (b)

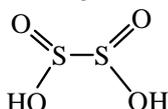


Bis(η<sup>5</sup>-cyclopentadienyl)titan(IV)-pentasulfid

#### Weitere Schwefelverbindungen

Allein schon die Vielzahl allotroper Formen dokumentiert die mannigfaltige Bindungsmöglichkeit von Schwefel.

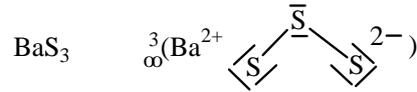
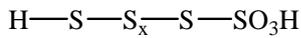
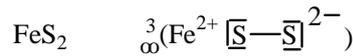
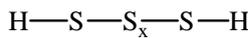
Entsprechend seiner Außenelektronenkonfiguration s<sup>2</sup>p<sup>4</sup> sind Oxidationszahlen von -2 bis +6 möglich.

Z <sub>ox</sub> (S)	-2	-1	0	+1	+2	+3	+4	+5	+6
Beispiel	H <sub>2</sub> S	H-S-S-H	S <sub>x</sub>	Cl-S-S-Cl	SCl <sub>2</sub>		SO <sub>2</sub>	F <sub>5</sub> SSF <sub>5</sub>	SO <sub>3</sub>

Moleküle mit ungeradzahlgiger Z<sub>ox</sub> enthalten (meist) S-S-Bindungen. Weitere Moleküle und Festkörper mit S-S-Bindungen:

Kovalente Polysulfane

Ionische Oligosulfide

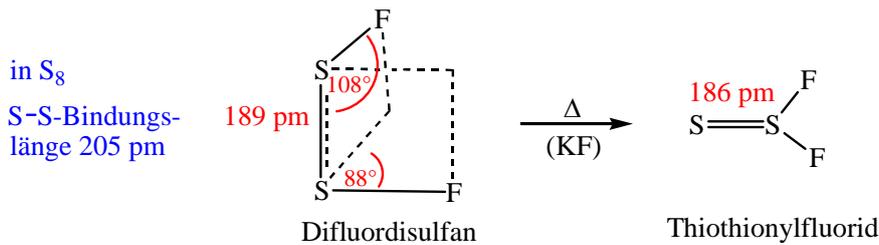


Dieses Schema soll am Beispiel einiger Verbindungsklassen diskutiert werden.

## 1. Schwefelhalogenide

$Z_{\text{ox}}(\text{S})$	Halogen	F	Cl	Br	I
< +1			$\text{ClS}_x\text{Cl}$ $x = 3 - 8$	$\text{BrS}_x\text{Br}$ $x = 3 - 8$	$\langle \text{IS}_x\text{I} \rangle$ (in Lösung)
+1	Stabilität nimmt zu ↓	FSSF	↑ ClSSCl	BrSSBr	< ISSI (Zers. bei $-31^\circ\text{C}$ ) >
+2		< $\text{SF}_2$ >	$\text{SCl}_2$	—	—
+4		$\text{SF}_4$	$\text{SCl}_4$ (Zers. $-38^\circ$ )	—	—
+5		$\text{F}_5\text{SSF}_5$	—	—	—
+6		$\text{SF}_6$	—	—	—

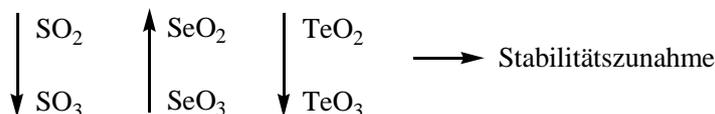
Bei den Schwefelfluoriden nimmt die Stabilität mit steigendem  $Z_{\text{ox}}$  stark zu, bei den Chloriden dagegen drastisch ab. So ist  $\text{SF}_6$  eine der stabilsten Molekülverbindungen (gasförmiger Isolator bei Hochspannungssystemen Schallschutzfenster). Zurückzuführen ist diese thermische und chemische Stabilität auf die hohe koordinative Abschirmung des Schwefels.



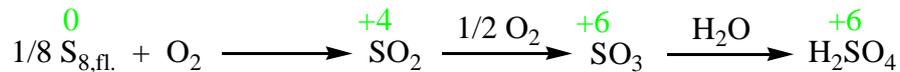
$\text{SSF}_2$  war früher die einzige Verbindung, in der zwei Elemente der 2. Achterperiode einer Doppelbindung untereinander ausbilden. (Sonst nur im instabilen  $\text{S}_2\text{O}$ ) Heute bekannt (seit 1981/82)  $\text{R}_2\text{Si}=\text{SiR}_2$ ,  $\text{RP}=\text{PR}$  usw.

## 2. Schwefeloxide

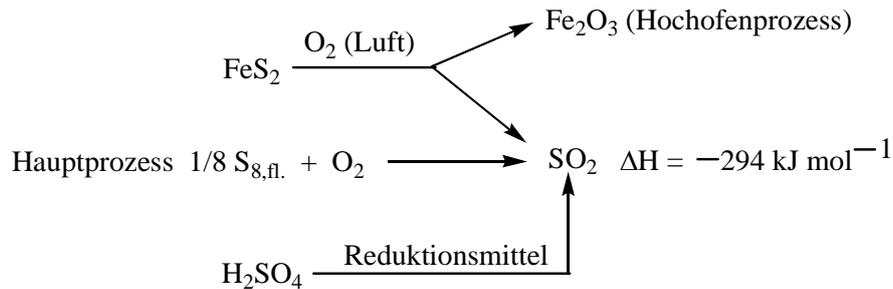
Thermodynamisch stabil sind



Großtechnische Bedeutung besitzen  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  vornehmlich im Hinblick auf die Gewinnung von Schwefelsäure. Diese verläuft formelmäßig über die Reaktionsfolge

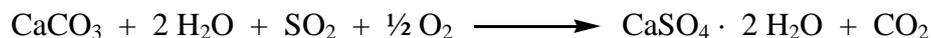


Diese formal einfache Sequenz beinhaltet eine Reihe technischer Probleme. Als Zugang zu  $\text{SO}_2$  bieten sich die Verbrennung von Schwefel, das Abrösten sulfidischer Erze und die wichtig gewordene Rückspaltung von meist verdünnter Abfallschwefelsäure an.



Der letztgenannte Prozess kann z.B. durch Einblasen von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  in die heißen Gase eines Schwerölbrenners erfolgen.

Daneben entsteht  $\text{SO}_2$  bei der Verbrennung schwefelhaltiger fossiler Brennstoffe. Rauchgasentschwefelung (etwa bei der Verbrennung von Braun- oder Steinkohle).

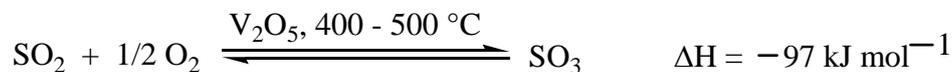


Der Gips kann entweder in der Baustoffindustrie verwandt werden oder landet häufig auf Deponien, wo man wegen der Erhöhung der Wasserhärte auf eine Trennung von Grundwasser zu achten hat.

Das aus den oben angeführten Prozessen erhaltene  $\text{SO}_2$  wird nur zum geringen Teil als Bleich-, Desinfektions- oder Reduktionsmittel verwendet.

**Versuche:**  $\text{S}_8 + \text{O}_2$  (rein); Entfärben von Blumen mit  $\text{SO}_2$

Die überwiegende Menge wird nach dem Kontaktverfahren zu Schwefeltrioxid weiter oxidiert. Für das Gasphasengleichgewicht



verschiebt sich mit steigender (Verbrennungs)Temperatur das Gleichgewicht nach links. Um bei den erforderlichen niedrigen Reaktionstemperaturen eine ausreichende Umsetzungsgeschwindigkeit zu erzielen, verwendet man  $\text{V}_2\text{O}_5$  als Katalysator und erreicht durch diese heterogene Katalyse eine Senkung der Aktivierungsenergie.

Wegen der nicht mehr zugelassenen hohen  $\text{SO}_2$ -Emissionen wird heute das **Doppelkontakt-**Verfahren bevorzugt, bei dem die Reaktionsgase nach der  $\text{SO}_3$ -Abscheidung nochmals über den Kontakt geleitet werden. (Einstufige Katalyse: Umsatz 98 – 98,5%; Zweistufige Katalyse: Umsatz 99,8 – 99,85%)

Das gebildete  $\text{SO}_3$  wird in Füllkörperkolonnen in  $\text{H}_2\text{SO}_4$  absorbiert und die resultierende Dischwefelsäure mit Wasser in Schwefelsäure übergeführt.

## Schwefelsäure aus $\text{SO}_3$ und $\text{H}_2\text{O}$

Obleich die Reaktion

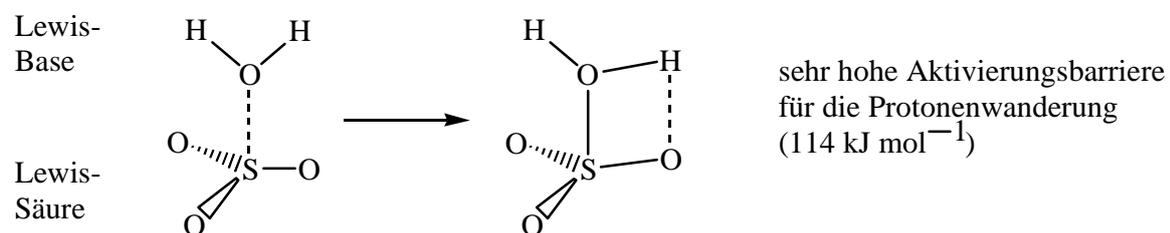


exotherm abläuft, wird sie wegen der schwer niederschlagenden Tröpfchen von  $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot m \text{ H}_2\text{O}$  nicht durchgeführt.

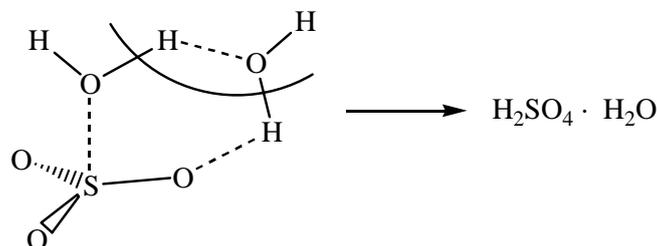
**Versuch:**  $\text{SO}_3$  (aus rauchender  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) in Wasser leiten: Nebelbildung

Nach ab initio Rechnungen verläuft die Reaktion zwischen der Lewis-Säure  $\text{SO}_3$  und der Lewis-Base  $\text{H}_2\text{O}$  komplizierter als bisher angenommen.

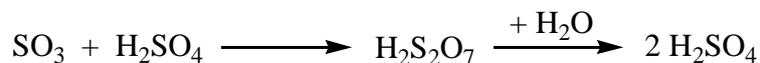
Zunächst Bildung eines Lewis-Base-Säure-Adduktes, bei dem die H-Atome von der  $\text{SO}_3$ -Ebene abgewandt sind.



Erst bei der Einwirkung eines zweiten Wassermoleküls kann die Schwefelsäurebildung erfolgen.



**Highlight:** R. Steudel, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1433.

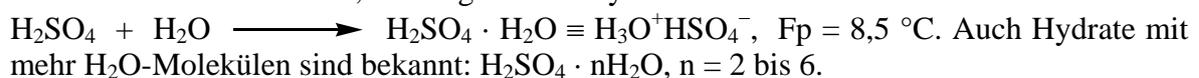


Verschiedene Eigenschaften machen  $\text{H}_2\text{SO}_4$  zur wichtigsten Säure der Technik (Erzeugung ca.  $140 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ )

a) Schwerflüchtige starke Säure. Verwendung zum Aufschluss von Phosphaterzen,  $\text{TiO}_2$ -Gewinnung, Kunststoffindustrie, Petrochemische Industrie

Daneben sind folgende Eigenschaften von Interesse

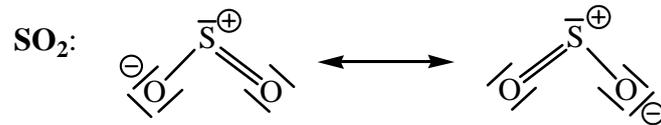
b) Wasserentziehendes Mittel, Bildung stabiler Hydrate



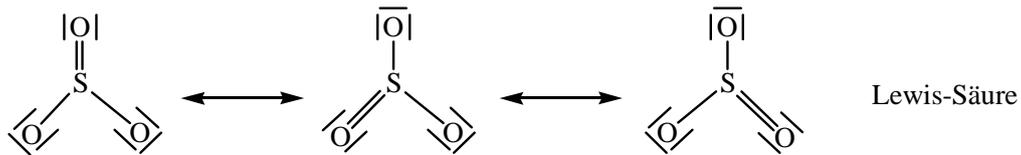
c) Konzentrierte Schwefelsäure ist ein Oxidationsmittel. Verwendung in Nitriersäure  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ :  $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \longrightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$

**Versuche:**  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Zucker}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S}$

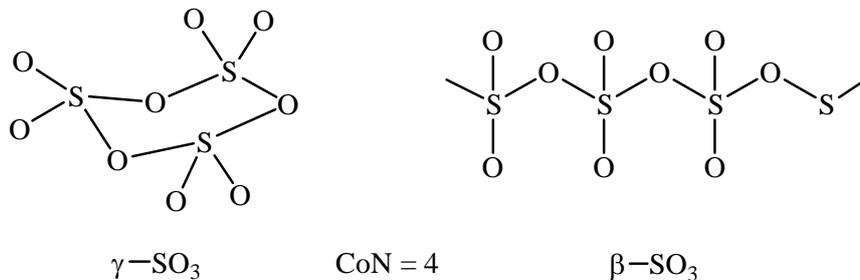
Vor dem Versuch einer Systematisierung der Schwefelsäuren sollen noch kurz die Konstitutionen von  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  angesprochen werden.



$\text{SO}_{3,g}$ : Ebenso wie bei  $\text{SO}_2$  liegt beim gasförmigen  $\text{SO}_3$ -Molekül eine Elektronen-delokalisierung vor:

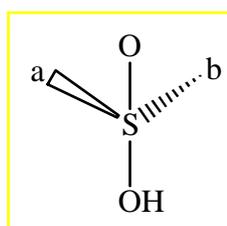


Beim Übergang in die kondensierte Phase treten Cyclisierungs- und Polymerisationsreaktionen unter Erhöhung der Koordinationszahl von drei auf vier ein.



### 3. Sauerstoffsäuren des Schwefels

Allen Sauerstoffsäuren des Schwefels liegt ein einfaches Bauprinzip zugrunde, die Einheit

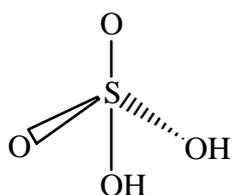


Die beiden Valenzen können abgesättigt werden durch

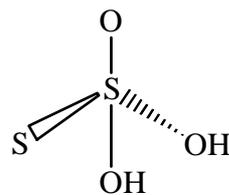
$a = \text{O}, b = \text{OH}$

$a = \text{S}, b = \text{OH}$

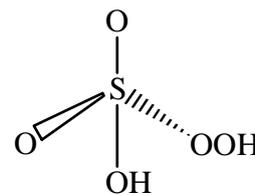
$a = \text{O}, b = \text{OOH}$



Schwefelsäure

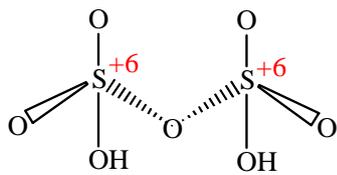


Thioschwefelsäure

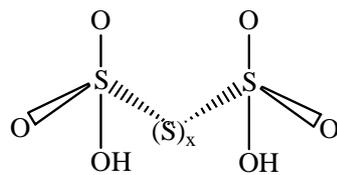


Peroxoschwefelsäure

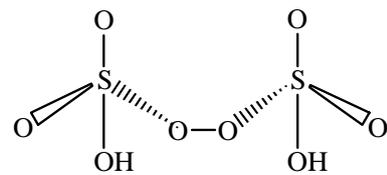
Durch Kondensationsreaktionen können hieraus höhermolekulare Säuren resultieren.



Dichwefelsäure

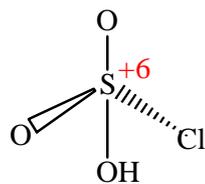


(Poly)sulfandisulfonsäure

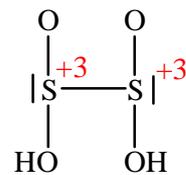


Peroxodichwefelsäure

Durch den Ersatz der terminalen OH-Gruppen gegen andere Atome oder auch freie Elektronenpaare lässt sich die Variationsbreite der Schwefelsäuren weiter erhöhen, z.B.

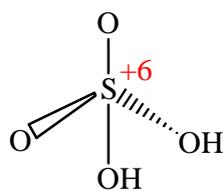


Chlorsulfonsäure

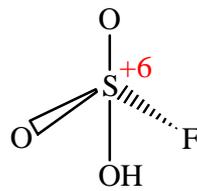


Dithionige Säure

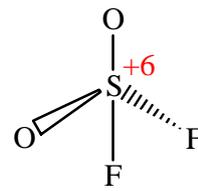
Durch formalen Ersatz der OH-Gruppen in der Schwefelsäure oder auch der in freier Form unbekanntes schwefeliges Säure ( $\text{H}_2\text{SO}_3$ ) resultieren technisch wichtige Derivate, z.B.



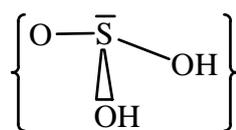
Schwefelsäure



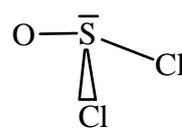
Fluorsulfonsäure



Sulfuryldifluorid



schweflige Säure



Thionylchlorid

## 7.0 Elemente der Gruppe 13

Bei den Hauptgruppenelementen nimmt der metallische Charakter von den leichten zu den schweren Elementen meist zu. Während dieser Trend bei den Alkali- und Erdalkalimetallen noch nicht so ausgeprägt war, wird er in der Gruppe 13 deutlicher. Sie umfasst das Nichtmetall Bor, die Metalle Al, In, Tl und – etwas aus dem Rahmen fallend – das Halbmetall Gallium.

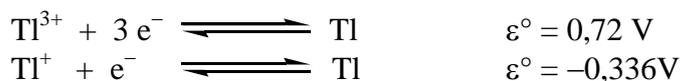
## Übersicht:

Element	Fp/°C	Kp/°C	$\varepsilon^\circ/\text{V}^*$	$r_{\text{E}^{3+}}/\text{Å}$	$\chi$
B	2300	3658	–	< 0,20 >	2,0
Al	660	2450	–1,66	0,50	1,5
Ga	29,8	2237	–0,53	0,62	1,8
In	156	2000	–0,34	0,81	1,5
Tl	303	1457	+0,72	0,95	1,4

\* Für die Halbkette  $\text{E}^{3+} + 3 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{E}$   
Valenzelektronenkonfiguration:  $n \text{s}^2 n \text{p}^1$  ( $n = 2$  bis  $6$ )

Diese Elektronenkonfiguration lässt erwarten, dass die Bildung der edelgasähnlichen **dreifach positiv geladenen Ionen** angestrebt wird. Wegen des zu kleinen Ionenradius entfällt diese Möglichkeit bei Bor. Bei Aluminium ist sie nur mit den elektronegativsten Elementen Fluor und Sauerstoff realisierbar.

Eine Variante zur Chemie der bisher behandelten Metalle der Gruppen 1 und 2 ist insofern gegeben, dass auch einfach positiv geladene Ionen denkbar sind, die zwar keine Edelgasschale, jedoch mit der  $\text{s}^2$ -Konfiguration eine abgeschlossene Unterschale besitzen. Beim schwersten Element dieser Gruppe dominiert wegen der relativistischen Absenkung des  $6 \text{s}^2$ -Orbitals diese Einwertigkeit (s. später). Man vergleiche auch die Elektrodenpotentiale.



Bei den kovalent aufgebauten Verbindungen des Bors, Aluminiums und Galliums resultiert das Problem, dass wegen des Vorhandenseins von drei Außenelektronen nur drei Elektronenpaarbindungen ausgebildet werden können. Damit würden diese Atome anstelle des angestrebten Oktetts nur ein Elektronensextett erreichen. Die Möglichkeiten zur Beseitigung dieses Elektronenmangels werden noch erörtert werden.

### 7.1 Die Elemente, Vorkommen und Gewinnung

Großtechnische Bedeutung besitzt nur Aluminium, das nicht nur das häufigste Metall in der Erdkruste ist, sondern auch als typisches Leichtmetall einen weiten Anwendungsbereich aufweist.

(roter) **Bauxit**: 50 – 65%  $\text{AlO}(\text{OH})$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$

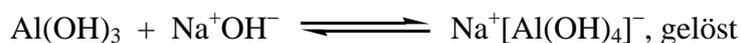
20 – 25%  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

1 – 5%  $\text{SiO}_2$ , daneben  $\text{TiO}_2$  u.a.

Seltener sind weiße Bauxite, die einen Anteil an Eisenoxiden von < 5% haben, dafür jedoch ca. 25%  $\text{SiO}_2$  enthalten.

Förderung an Bauxiten: ca.  $90 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$ , davon 1/3 in Australien, diese ergeben  $42 \cdot 10^6 \text{ t Al}_2\text{O}_3$ .

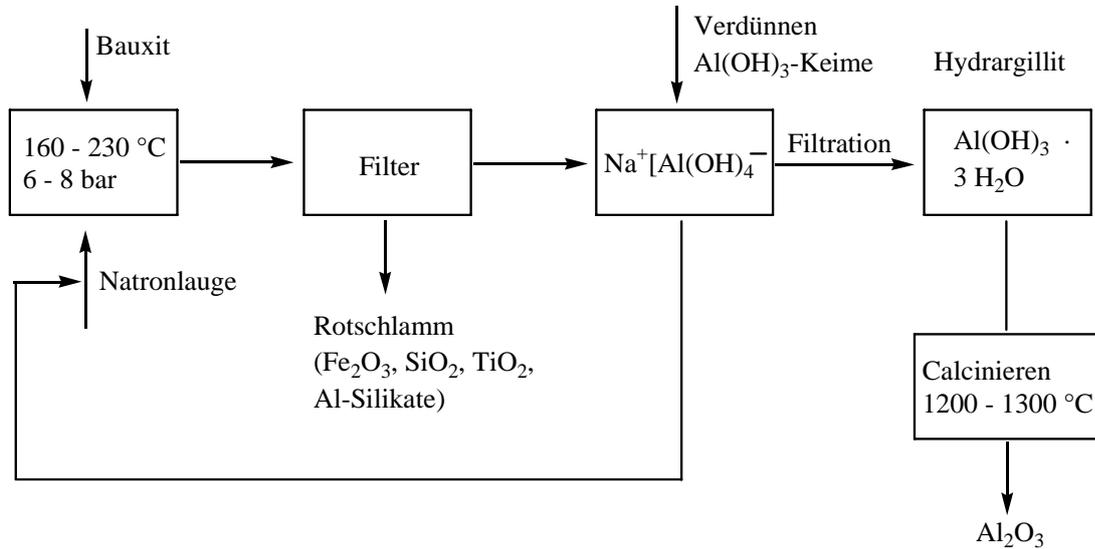
Der erste Verfahrensschritt zur Al-Gewinnung besteht in der Abtrennung von reinem  $\text{Al}_2\text{O}_3$  aus dem Mischmineral. Dies wird heute fast ausschließlich nach dem **Bayer-Verfahren** durch Aufschluss des Bauxits mit Natronlauge in Druckkesseln und Abtrennung des gebildeten, löslichen Aluminats von den ungelösten Oxiden (Rotschlamm) erreicht.



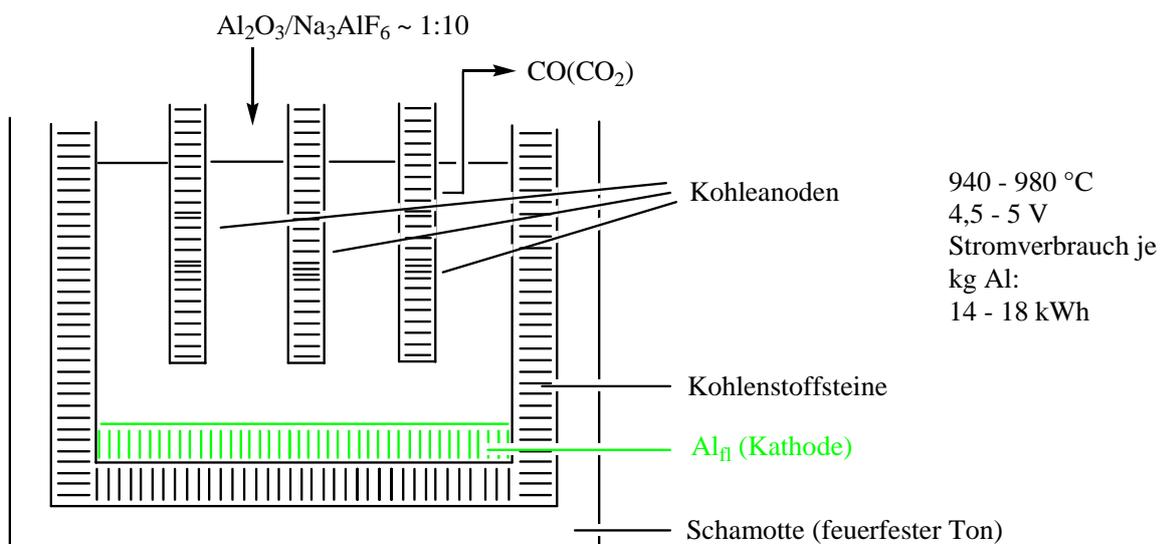
Aus der Tetrahydroxoaluminat-Lösung wird nach der Filtration durch Abkühlen, Verdünnen (zur Rückgewinnung der Natronlauge) und Animpfen mit  $\text{Al(OH)}_3$ -Kristallen Hydrargillit,  $\text{Al(OH)}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ , abgeschieden und dieses bei  $1200 - 1300 \text{ }^\circ\text{C}$  in Drehöfen zu  $\text{Al}_2\text{O}_3$  entwässert.

Den Ablauf der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Reinigung zeigt das folgende Blockdiagramm.

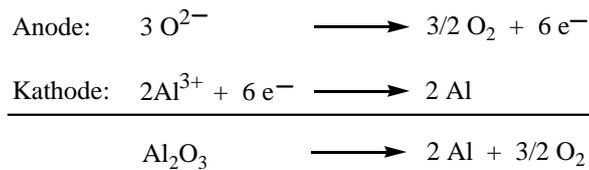
### Bayer-Verfahren:



$\text{Al}_2\text{O}_3$  lässt sich wegen der extrem hohen Gitterenergie nicht auf chemischem Wege reduzieren. Es wird daher elektrochemisch nach dem **Hall-Herault** (von 1886) **Prozess** gewonnen. Wegen der auch bei hohen Temperaturen zu geringen Leitfähigkeit von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird dieses nicht in reiner Form, sondern als Lösung in Kryolith,  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ , bei  $940 - 980 \text{ }^\circ\text{C}$  elektrolysiert. In dieser Salzschnmelze beträgt der Anteil an  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Kryolith etwa 1:10. Elektrolysiert wird bei 4,5 bis 5 V.



### Elektrodenprozesse:



Der anodisch gebildete Sauerstoff verbrennt die Elektroden zu CO und CO<sub>2</sub>.



Formal ergibt sich damit eine Reduktion von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durch Kohlenstoff über den notwendigen Umweg der Elektrolyse aus der Salzschmelze:



Aluminium wird überwiegend als metallischer Werkstoff benutzt: Flugzeugbau (~ 80% Al), Autobau, Rohre u.v.a. (~ 100 kg/Auto). Produktion 2004: 23 · 10<sup>6</sup> t, davon ~ 12 · 10<sup>6</sup> t aus Wiederverwertung.

Eingesetzt werden häufig Legierungen mit anderen Leichtmetallen etwa Al/Mg-, Al/Li-, aber auch Al/Si-Legierungen.

Die hohe Bildungswärme des Oxids macht man sich in aluminothermischen Verfahren zur Gewinnung anderer Metalle und Halbmetalle zunutzen.

**Versuch:** Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + Al

Obgleich Al eine so hohe Affinität zu Sauerstoff besitzt, sind Werkstücke aus Aluminium überraschend beständig: Bildung einer zusammenhängenden Oxid-Schicht (ca. 5 – 10 nm).

**Versuche:** Al-Folie in CuSO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>  
Al-Folie in CuCl<sub>2</sub>/HCl

### Versuchsdurchführung:

- Weithalterlenmeyerkolben (300 mL), gefüllt mit CuSO<sub>4</sub>-Lösung (1 molar) und 30%iger Schwefelsäure
- Weithalterlenmeyerkolben (300 mL), gefüllt mit CuCl<sub>2</sub>-Lösung (1 molar) und konzentrierter Salzsäure.

In beide Kolben wird zu Bällen geknüllte Aluminiumfolie gegeben.

- Keine Reaktion zu beobachten.
- Auflösung der Al-Folie unter starker Gas- und Wärmeentwicklung. Abscheidung von rötlichem Kupfer. Der gebildete Wasserstoff wird entzündet und brennt mit grün-blauer Flamme.

Die natürliche Schutzwirkung lässt sich verstärken im **Eloxal-Verfahren**. Anodische Oxidation von Al in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>: Bildung einer dünnen, zusammenhängenden Schicht.

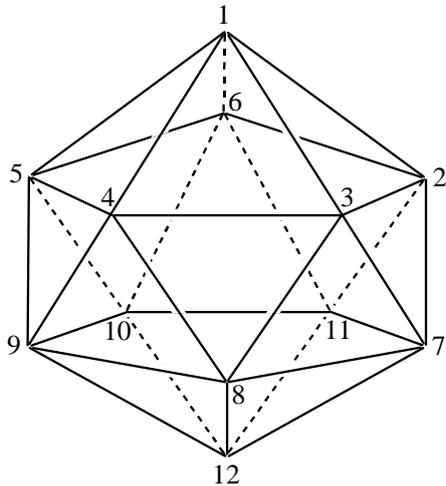


Elementares Bor kann, wie eben angedeutet, in größeren Mengen durch Reduktion von Boroxid mit elektropositiven Metallen wie Magnesium oder Aluminium gewonnen werden. Technisch ist elementares Bor bisher fast bedeutungslos.

Versuch:



Allerdings ist der Reinheitsgrad des so erhaltenen Bors nur sehr gering. Interessanter ist der Aufbau des elementaren Bors, der in allen Form auf unterschiedlich verknüpften  $\text{B}_{12}$ -Einheiten basiert. Dieses Grundgerüst ist komplett oder fragmentarisch auch Bestandteil verschiedener Borverbindungen.



$\text{B}_{12}$ -Ikosaeder  
(Zwanzigflächner)

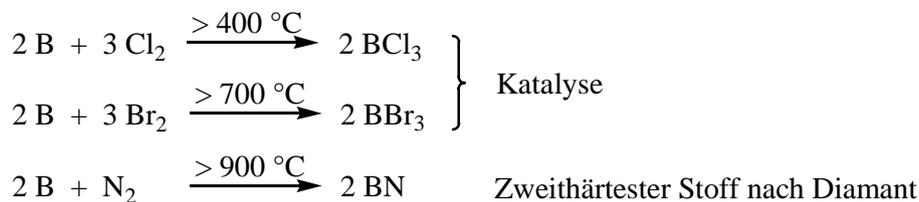
Zwei gegeneinander verdrehte pentagonale  
Pyramiden mit 12 äquivalenten Eckpunkten

$\beta$ -rhomboedrisches Bor ( $\text{B}_{84}$ -Einheiten)  
und Relation zu den Fullerenen erwähnen

## 7.2 Verbindungen des Bors und Aluminiums

### Bor: Chemische Eigenschaften

Bei Raumtemperatur ist Bor sehr reaktionsträge. Bei höheren Temperaturen geht es dagegen Umsetzungen mit elektronegativen Elementen ein:



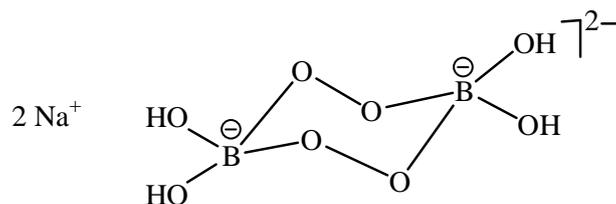
Ähnlich wie der isoelektronische Kohlenstoff tritt BN in einer kubischen und einer hexagonalen Form auf, von denen jeweils  $200 \text{ t a}^{-1}$  hergestellt werden.

### Verwendung von kubischem BN: Schleifmittel (wie Diamant)

Ungleich größere Mengen werden an Boroxiden verwendet ( $10^6 \text{ t a}^{-1}$ , Reserven an  $\text{B}_2\text{O}_3 \sim 270 \cdot 10^6 \text{ t}$ ).

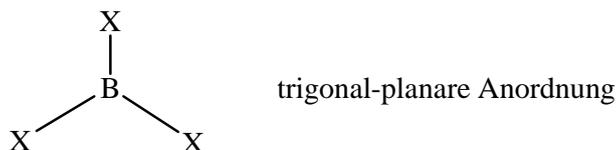
Glas- und Keramikindustrie, beispielsweise für Borosilikatgläser, die durch eine hohe Chemikalien- und Temperaturbeständigkeit gekennzeichnet sind.

In Waschmitteln: Natriumperoxoborate mit dem Anion:



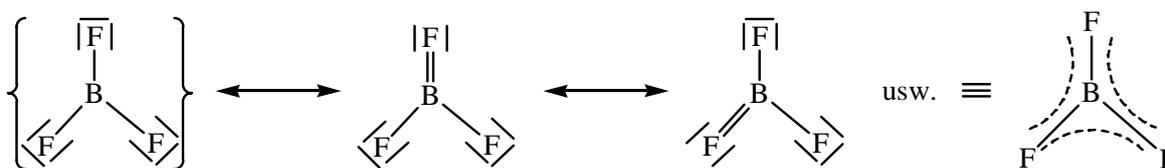
Derzeit werden Metallboride als neue Materialien getestet. Kürzlich wurde gefunden, dass das altbekannte  $\text{MgB}_2$  ein Supraleiter mit einer Sprungtemperatur von 40 K ist!

Die Nichtexistenz des  $B^{3+}$ -Kations ergibt in den kovalenten Verbindungen des dreifach koordinierten Bors primär eine Elektronenmangelsituation (Elektronensextett).

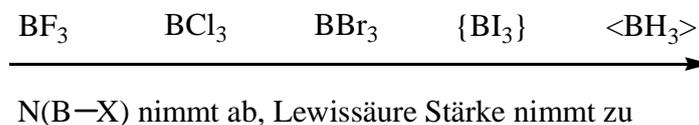


Für die Borhalogenide ergäbe sich damit an sich die Konsequenz, durch Erhöhung der Koordinationszahl, etwa durch Halogenbrücken, den Elektronenmangel zu umgehen. Tatsächlich liegen diese Verbindungen jedoch monomer vor.

Eine Erhöhung der Elektronendichte am Bor wird hier durch die Ausbildung von Bor-Halogen-Mehrfachbindungen (Elektronendelokalisierung) erreicht, z.B.



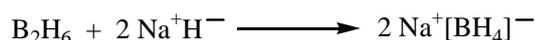
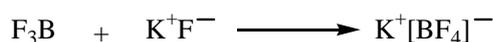
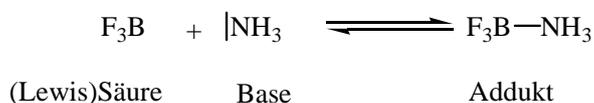
Die Fähigkeit, nichtbindende Elektronenpaare zur Ausbildung von Mehrfachbindungen zur Verfügung zu stellen, nimmt wegen der wachsenden Atomgröße in Richtung auf die schwereren Halogene ab. Korrespondierend hierzu steigt die Lewis-Säure-Acidität von  $BF_3$  bis  $BI_3$ . Ihren höchsten Wert sollte sie beim  $BH_3$  erreichen, das allerdings in dieser Form nicht stabil ist.



Neben der Ausbildung von Mehrfachbindungen kann der Elektronenmangel in den Verbindungen des Bors durch Erhöhung der Koordinationszahl über den Wert 3 hinaus kompensiert werden.

Beispiele hierfür:  $CoN = 4$

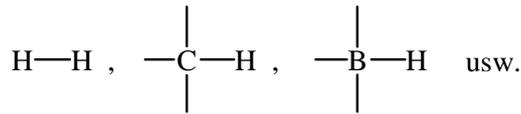
a) Donor-Akzeptor-Komplexe (Lewisäure/Lewisbase-Addukte)



b) Mehrzentrenbindungen

Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Koordinationszahl und damit zur Aufbesserung des Elektronenmangels offerieren die (nicht nur in der Borchemie bekannten) Mehrzentrenbindungen.

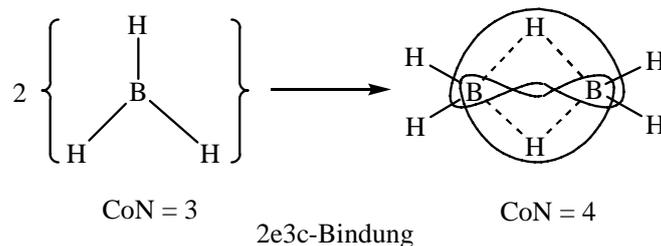
Den dominierenden Fall im kovalenten Bindungsmodell stellen die Zweizentren/Zweielektronenbindungen dar, z.B.



Sollen mehr als zwei Zentren (Atome) durch nur zwei Elektronen gebunden werden, so können die Elektronen nicht mehr zwischen bestimmten Zentren lokalisiert sein, sondern sie sind im Bereich der zu bindenden Zentren delokalisiert.

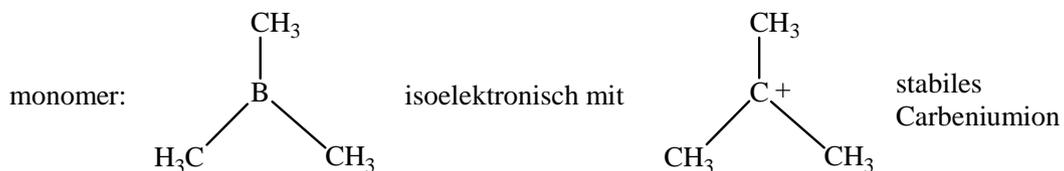
Von den zahlreichen Beispielen in der Chemie der Stoffe mit B-H- und B-B-Bindungen sei hier nur das einfachste Beispiel, das Diboran  $\text{B}_2\text{H}_6$ , herausgegriffen.

Im hypothetischen Molekül  $\text{BH}_3$  läge ein Elektronensextett am Boratom vor. Weiterhin besitzen die Wasserstoffliganden keine freien Elektronen, mit denen der Elektronenmangel am Bor kompensiert werden könnte.

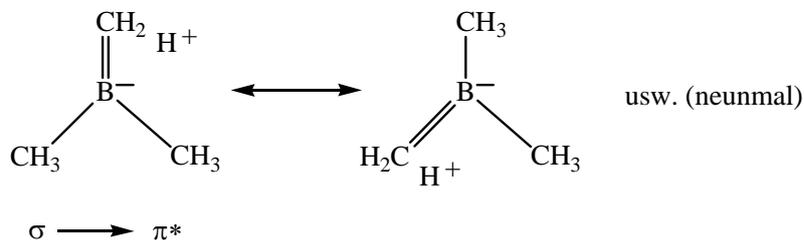


Aus diesem Grunde bildet jedes Boratom zunächst zwei terminale Zweizentren/Zweielektronen-B-H-Bindungen aus. Es verbleiben damit für die  $\text{B}-\text{H}-\text{B}$ -Einheit je zwei Elektronen (1 von Bor, 1 von H), mit denen die drei Zentren gebunden werden.

### $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ und andere Boralkyle



Deutung: Hyperkonjugation

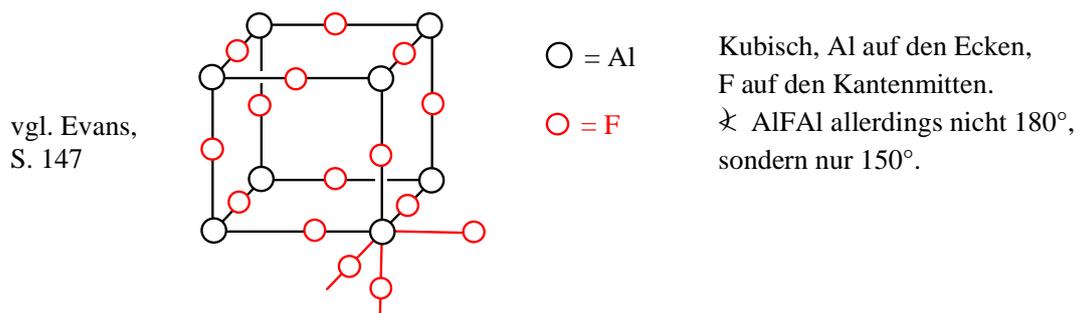


Diese hier vorgestellten Möglichkeiten mögen demonstrieren, welche Struktur- und Bindungsprinzipien die Chemie des Bors bestimmen.

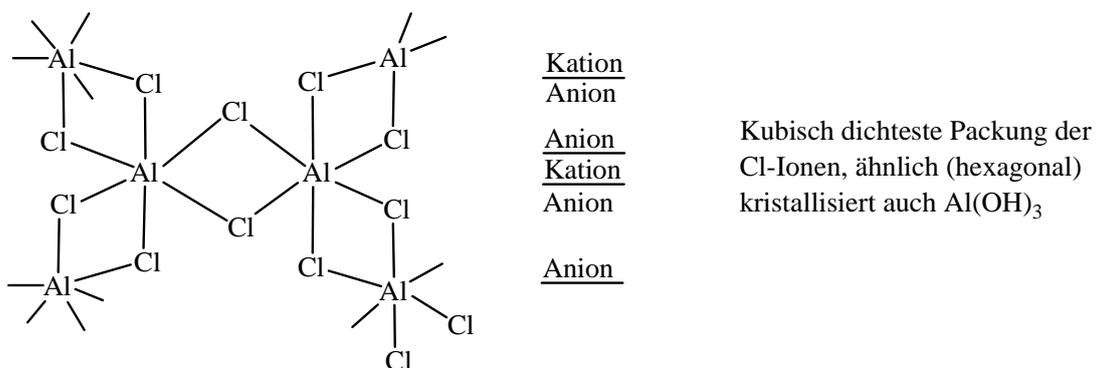
Bei den schwereren Elementen der Gruppe 13 sollte sich die Diskussion der Bindungsverhältnisse vereinfachen, da hier auch die Möglichkeit zur Ionenbildung und damit der Aufbau von Ionen- und Schichtengittern besteht. Diesen Übergang sollen einige Aluminiumverbindungen zeigen.

$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Korund): Ionengitter; die Oxidionen bilden ein hexagonal dichtestes Teilgitter, in dem  $2/3$  der Oktaederlücken mit Al-Ionen besetzt sind.  $\text{CoN}(\text{Al}) = 6$ ,  $\text{CoN}(\text{O}) = 4$ .

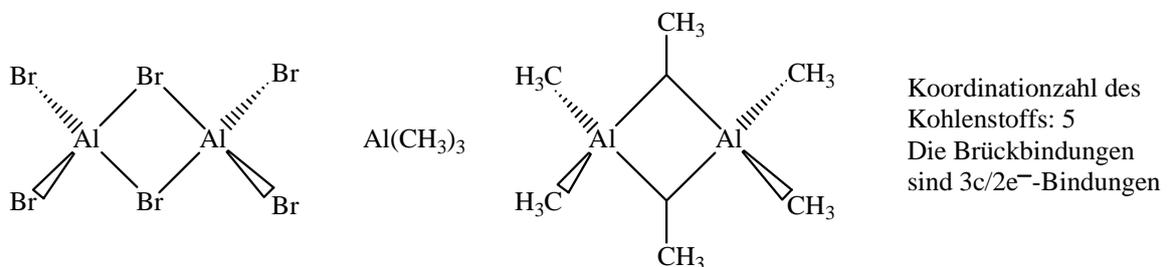
**AlF<sub>3</sub>:** Weitgehend ionisch, verzerrte ReO<sub>3</sub>-Struktur:



**AlCl<sub>3</sub>:** Während mit den elektronegativsten Elementen F und O z.T. noch Ionengitter realisiert werden, liegt in AlCl<sub>3</sub> ein Schichtengitter vor.

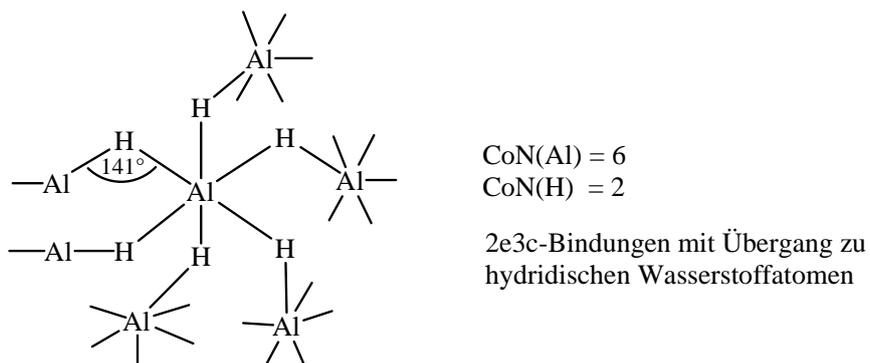


**AlBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub>, AlCl<sub>3,g</sub>:** dimere Moleküle

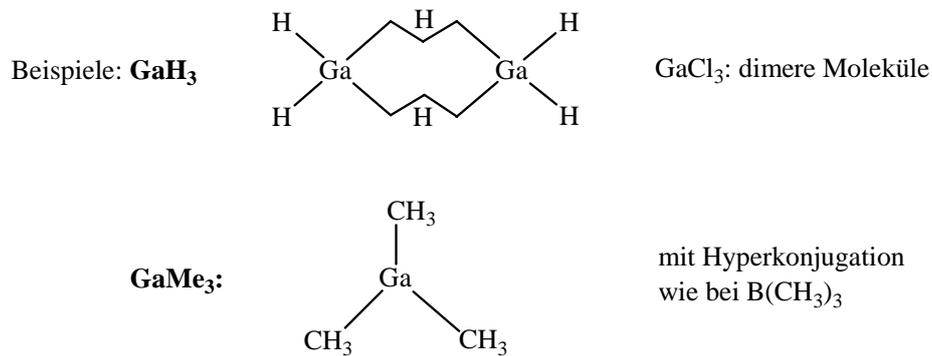


**Versuche:** Aluminium und Iod, Zünden mit einigen Tropfen H<sub>2</sub>O  
Amphoterie von Al<sup>3+</sup><sub>aq</sub>

**AlH<sub>3</sub>**

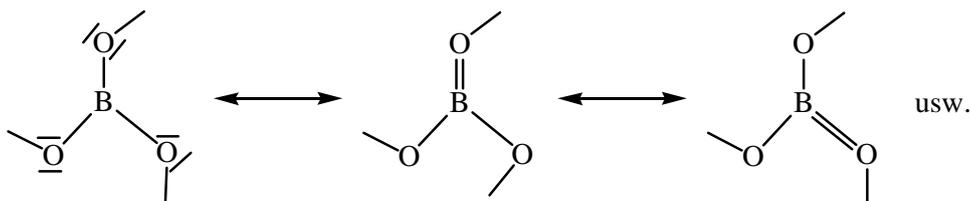


**Gallium:** Das Halbmetall Ga schließt sich in seinem Reaktionsverhalten eher dem Bor als dem Aluminium an:



### Bor-Sauerstoff-Verbindungen

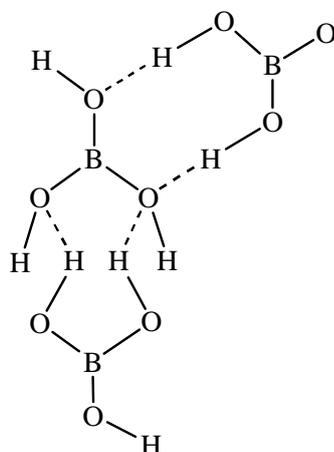
Bei den Bor/Stickstoff-Verbindungen war zu beobachten, dass Bor seinen Elektronenmangel durch Rückgriff auf die nichtbindenden Elektronen des Stickstoffs mindert, wobei Verbindungen mit Ähnlichkeiten zu den entsprechenden CC-Molekülen oder Festkörpern resultieren. Etwas Analoges ist auch beim Sauerstoff möglich, der sogar über zwei nichtbindende Elektronenpaare verfügt.



Ein weiteres Strukturmotiv bei Bor/Sauerstoff-Verbindungen ist das Auftreten tetraedrisch konfigurierter Borationen, in denen Bor ohnehin das Elektronenoktett erreicht. Beide Einheiten finden sich in den Boraten oder als Folgeprodukt der Borsäure.

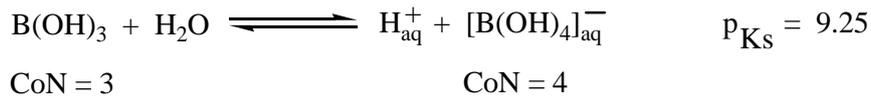
**Versuch:** Flammenfarbe von  $\text{B}(\text{OR})_3$

Orthoborsäure:  $\text{B}(\text{OH})_3$ :

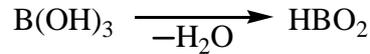


Verknüpfung der  $\text{B}(\text{OH})_3$ -Moleküle über lineare  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O}$  Wasserstoffbrücken zu Schichten: Daher feste schuppige Blättchen, Fp = 171 °C

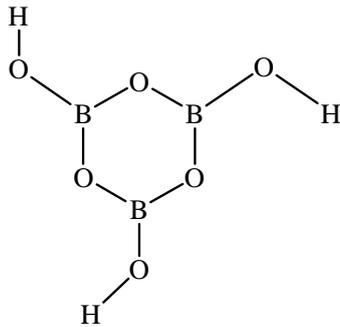
Ihre Säurewirkung in verdünnter wässriger Lösung basiert auf der Funktion, als Akzeptor von  $\text{OH}^-$ -Ionen zu wirken: **Lewis-Säure.**



Die Metaborsäuren entstehen formal durch Wasserabspaltung aus der Orthoborsäure.

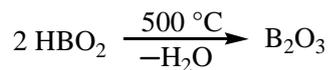


Von den verschiedenen Metaborsäuren sei hier nur die  $\alpha$ -Form aufgeführt.



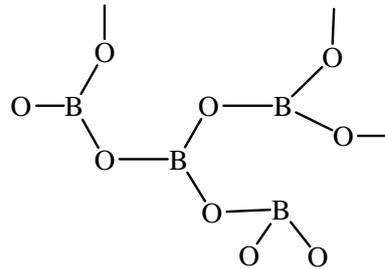
planarer Sechsring. Durch Kondensation der OH-Gruppen unter Anlagerung des hierbei gebildeten Wassers können weitere Metaborsäuren gebildet werden.

Beim weiteren Entwässern der Metaborsäuren bei ca. 500 °C resultiert schließlich das wasserstofffreie Bortrioxid.

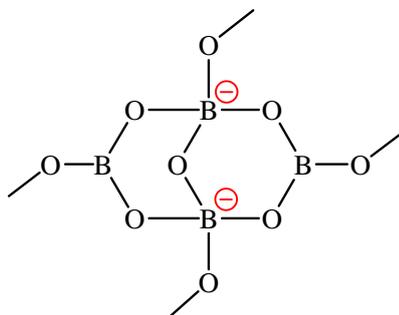


Über alle drei Ecken miteinander verknüpfte planare  $\text{BO}_3$ -Einheiten

**Aufbau:**



Von den vielen möglichen Boraten mit negativen Ladungen sei hier nur das Anion des natürlich vorkommenden Borax gezeigt.



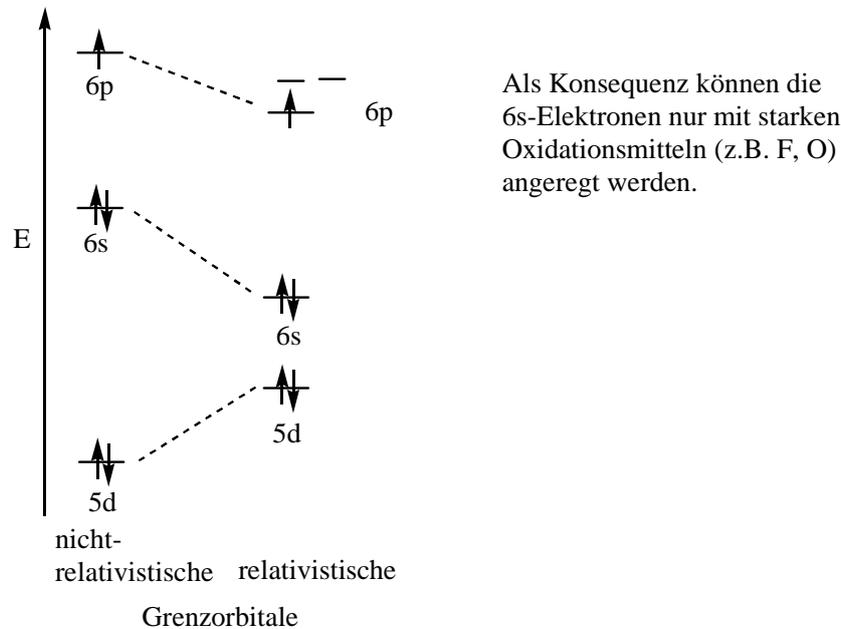
Verknüpfung zweier Struktur motive: trigonal planare und tetraedisch koordinierte Boratome bzw. -ionen.

### **Tl<sup>+</sup>: relativistischer Effekt**

Während bei den leichteren Elementen der Gruppe 13 die Oxidationszahl +3 dominiert, herrscht bei anorganischen Verbindungen des Thalliums die  $Z_{\text{ox}} +1$  vor. In Büchern ist viel von „inert pair effect“ des 6s-Elektronenpaares die Rede.

Zurückzuführen ist dieser Effekt auf die relativistische Absenkung der Energie der 6s-Elektronen. Nach der klassischen Vorstellung umkreisen die Elektronen den positiv geladenen

Atomkern. Bei den schwereren Atomen stehen immer mehr positive Ladungen diesen Elektronen gegenüber, besonders den s-Elektronen, die im Atomkern eine Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben. Damit sie nicht in den Atomkern fallen, müssen diese Elektronen ihre Geschwindigkeit erhöhen, die bis 60% der Lichtgeschwindigkeit erreichen kann. Nach der speziellen Relativitätstheorie ist das mit einer Massenzunahme verbunden, die mit einer Abnahme des Radius einhergeht: Kontraktion des 1s-Elektronenpaares. Das gilt auch für die s-Elektronen äußerer Bahnen. Ihre Energie wird abgesenkt, gleichzeitig werden d- und (f-)Elektronen nach außen gedrängt.



Dies gilt insbesondere für Au, Hg, Tl, Pb, Bi.

### 8.0 Elemente der Gruppe 15

Analog zu den Elementen der Gruppe 16 (Chalkogene) ist auch in dieser Gruppe eine starke Differenzierung der Elementeneigenschaften zu verzeichnen. Neben dem Nichtmetall Stickstoff findet sich der je nach allotroper Form als Nicht- oder Halbmetall vorliegende Phosphor, die Halbmetalle Arsen und Antimon und schließlich das Metall Bismut.

Übersicht:

Element (Form)	Fp/°C	Kp/°C	$\chi$	Eigenschaften
N (N <sub>2</sub> )	-210	-196	3,0	Nichtmetall
P (P <sub>4</sub> )	44	280	2,1	
As	817	613*	2,0	Halbmetalle
Sb	630	1380	1,9	
Bi	271	1560	1,9	
				Metall

\*sublimiert

Valenzelektronenkonfiguration:  $n s^2 n p^3$  ( $n = 2$  bis  $6$ )

### Zum Elementsymbol N (aus einem Chemiebuch!):

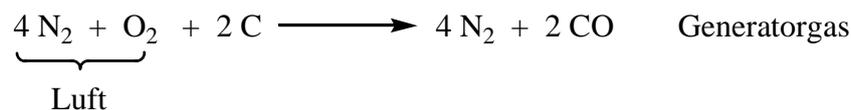
Der schwedische Wissenschaftler Jöns Jakob Berzelius (1779 – 1848) hatte die Idee, für jedes Atom einen Buchstaben zu verwenden: N für Natrium oder S für Schwefel – simpel, oder?

Zum Erreichen einer Edelgaskonfiguration müssen demnach entweder fünf Elektronen abgegeben oder drei aufgenommen werden. Tatsächlich existieren Verbindungen, in denen insbesondere bei den leichteren Elementen formal die Ionenladung 3– auftritt. Positive Ionen mit den Ionenladungen 5+ oder 3+ (Erhalt der s<sup>2</sup>-Elektronen) sind jedoch lediglich hypothetisch.

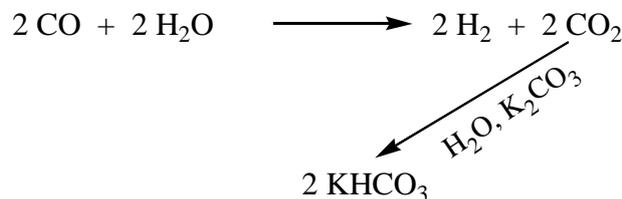
Dagegen gibt es zahllose Verbindungen, in denen diese Elemente mit Oxidationszahlen zwischen –3 und +5 auftreten.

#### 8.1 Die Elemente, Vorkommen, Gewinnung, Verwendung

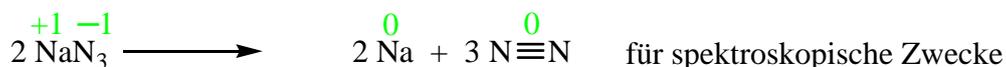
Stickstoff wird ausschließlich aus der Luft gewonnen, in der er zu 78% enthalten ist. Fast der gesamte, in reiner Form benötigte Stickstoff wird aus dem schon behandelten **Linde-Verfahren** zur Luftverflüssigung und nachfolgende fraktionierende Destillation erhalten. Kaum noch eine Rolle spielen chemische Verfahren zur Sauerstoffabtrennung, z.B.:



Abtrennung von CO (siehe Konvertieren usw.)



Sehr reiner, edelgasfreier Stickstoff resultiert bei der Zersetzung von Aziden:



und Bestandteil der Air-bag-Füllung.

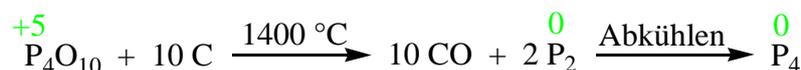
Verwendung von N<sub>2</sub>: Schutzgas

NH<sub>3</sub>-Synthese (wichtigster Bereich)

Kalkstickstoff

Phosphor wird aus seinem wichtigsten Mineral, dem Fluorapatit Ca<sub>5</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub> (F, Cl, OH), das im Folgenden vereinfacht als Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> angeführt ist, gewonnen und zwar auf elektrothermischem Wege. Das Verfahren geht von der Beobachtung aus, dass Phosphoroxide bei sehr hohen Temperaturen mit Kohlenstoff zu Phosphor reduziert werden.

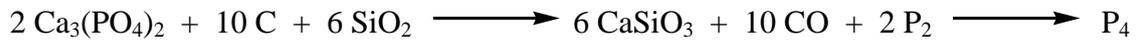
Apatit: Weltförderung ~ 150 · 10<sup>6</sup> t · a<sup>-1</sup>, davon 30% für Düngemittelindustrie.



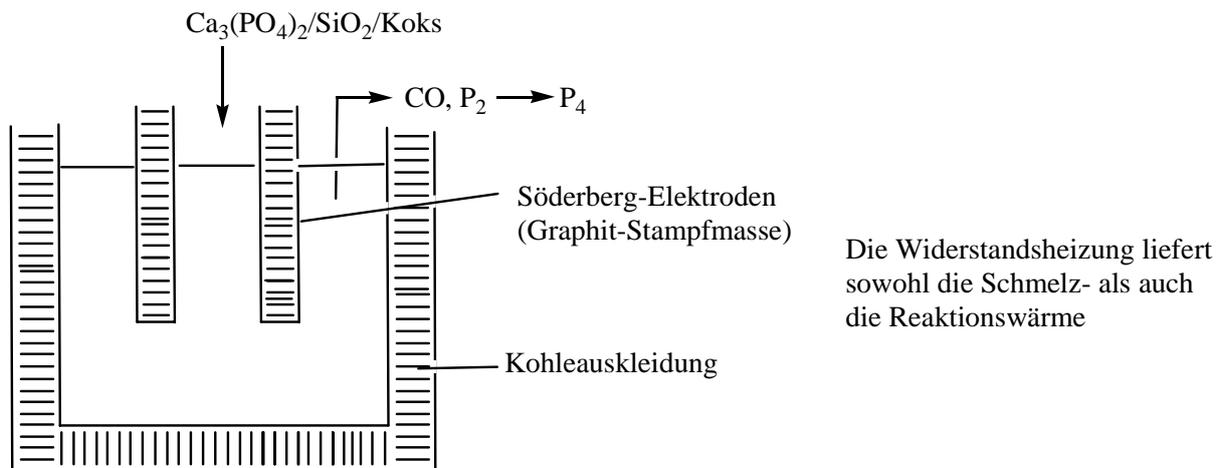
Zur Realisierung dieser Reaktion ist die primär erfolgende Freisetzung von  $P_4O_{10}$  erforderlich. Dies erfolgt durch die Verdrängung der leichter flüchtigen Säure (Anhydrid)  $P_4O_{10}$  durch die schwerer flüchtige Säure  $SiO_2$ .



Gesamtreaktion:



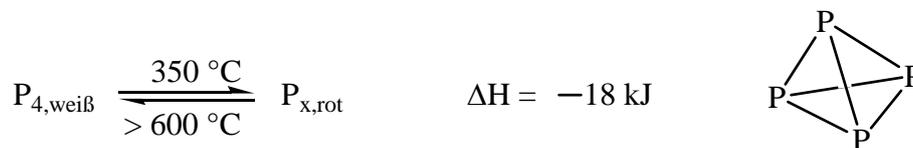
Technisch erfolgt die Durchführung beider Reaktionsschritte im Elektroofen (Lichtbogenofen).



Produktion:  $\sim 10^6 \text{ t a}^{-1}$ . Die Gewinnung von  $P_4$  ist stark rückläufig, da die meisten Waschmittel heute keine Phosphate mehr enthalten.

Das gasförmig entweichende, stickstoffanaloge  $P_2$  wird kondensiert und geht dabei in  $P_4$  über. Die hohe Bildungstemperatur bedingt, dass zunächst das sehr instabile  $P_2$  resultiert, das beim Abkühlen in die ebenfalls nur metastabile Form des weißen  $P_4$ -Phosphors übergeht.

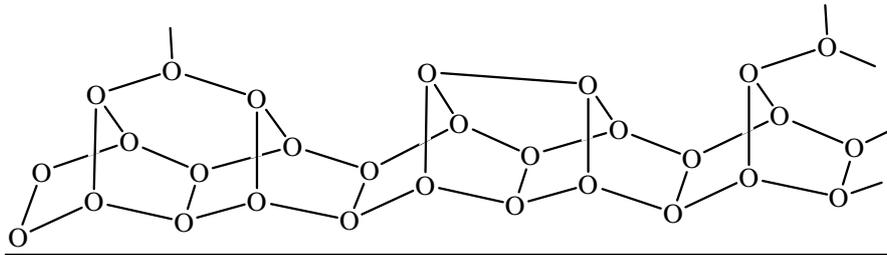
Roter Phosphor: Die ebenfalls noch metastabile Form des Phosphors entsteht beim Erhitzen von weißem Phosphor in Kugelmöhlen.



Roter Phosphor ist amorph und daher in seinem Aufbau unbekannt. Bekannt ist hingegen der Aufbau des violetten Hittorfschen Phosphors oder auch monoklinem Phosphor, der auf alchemistische Weise aus rotem Phosphor gewonnen werden kann.

(siehe: The Chemistry of the Elements, p. 292)

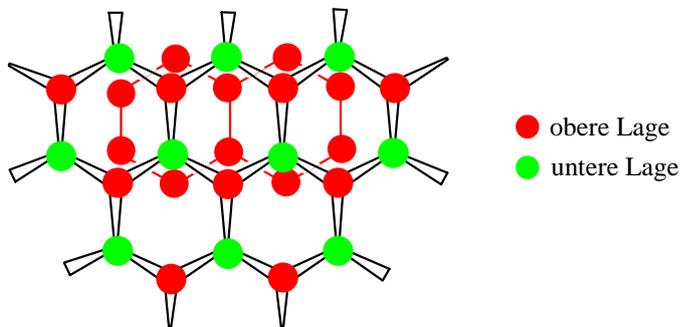
## Ausschnitt aus der Schichtstruktur von monoklinem Phosphor\*



\*Dagegen ist die Strukturchemie von elementarem Phosphor eine „Komödie der Irrungen“, bei der der letzte Vorhang noch nicht gefallen ist.

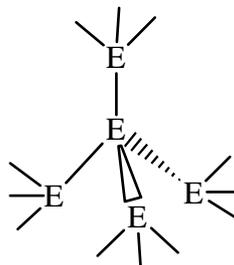
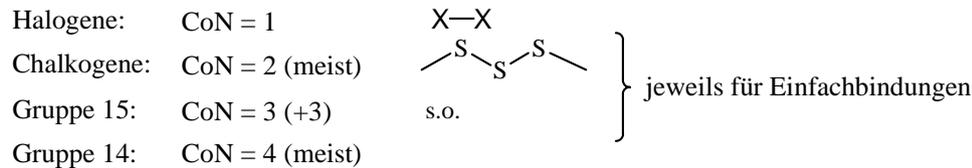
### Arsen, Antimon, Bismut, P<sub>schwarz</sub>

Die normalen „metallischen“ Formen von As, Sb und Bi sind isostrukturell und bilden eine Schichtstruktur, in denen jedes Atom drei kurze und drei lange Bindungen aufweist, aus.

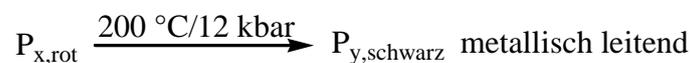


3+3 Koordination. Bei Bismut werden die Abstände gleich lang und ergeben eine oktaedrische Umgebung jedes Bi-Atoms.  
in rot: nächste Schicht

Man vergleiche:



Die unter Normalbedingungen thermodynamisch stabilste Form im Phosphorsystem ist die des schwarzen Phosphors, der isostrukturell mit As oder Sb ist. Gewinnbar ist er aus rotem Phosphor durch hohen Druck und bei erhöhter Temperatur.



**Versuch:** Entflammung von P<sub>4</sub>, P<sub>rot</sub>, P<sub>schwarz</sub>

Arsen und Antimon bilden bei tiefen Temperaturen Modifikationen, die denen des weißen Phosphors vergleichbar sind. Stabil sind jedoch nur die schon angeführten Formen.

$P_4$	$P_{x,rot}$	$P_{y,schwarz}$	{ } = Tieftemperaturformen
{As <sub>4</sub> }	–	As, met.	
{Sb <sub>4</sub> }	–	Sb, met.	
–		Bi, met.	

—————> Thermodynamische Stabilität nimmt zu.

## 8.2 Chemie des Stickstoffs

Eines der herausragenden Probleme der Stickstoffchemie ist die Stickstoff-Fixierung, die unmittelbare Überführung von N<sub>2</sub>-Molekülen in andere chemische Verbindungen. Stickstoff ist ähnlich wie Phosphor ein essentielles Element in der Flora und Fauna, ohne das das uns bekannte Leben kaum möglich wäre.

Die Natur hat bei den Leguminosen (Hülsenfrüchten) dieses Problem gelöst, da die darin angesiedelten Knöllchenbakterien in der Lage sind, N<sub>2</sub>-Moleküle zu spalten und somit den Aufbau anderer Verbindungen zu ermöglichen.

### Haber-Bosch-Verfahren zur Ammoniak-Synthese

Dass heute mehr als  $6 \cdot 10^9$  Menschen auf der Erde leben können, ist diesem Verfahren mit zu verdanken, das zwischen 1905 und 1913 entwickelt wurde und heute die wichtigsten Stickstoffdünger liefert, aber auch den ersten Weltkrieg erst ermöglichte.



Diese **exotherm** ablaufende Reaktion sollte leicht zu realisieren sein. Tatsächlich gibt es jedoch eine Reihe von Problemen, die später noch zu erörtern sind.

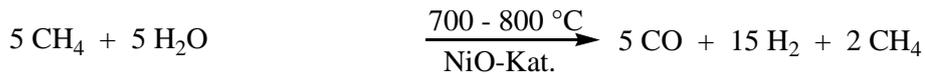
Das für die NH<sub>3</sub>-Gewinnung benötigte N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-Gemisch kann auf zwei Wegen erhalten werden:

**H<sub>2</sub>**: Aus Steam-Reforming-Verfahren

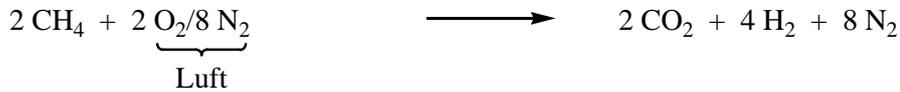
**N<sub>2</sub>**: Aus der Luftverflüssigung

Gangbar ist auch ein anderer Weg, der dieses Gemisch unmittelbar aus Erdgas, Luft und Wasser liefert.

(a) Primärreformer



(b) Sekundärreformer



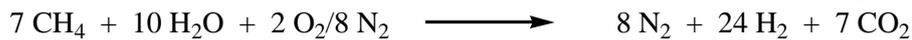
(c) Konvertierung



(d) Absorption



Gesamtprozeß



Wie das Gesphasengleichgewicht für die  $\text{NH}_3$ -Bildung anzeigt, verläuft die Reaktion exotherm unter Teilchenzahlverminderung.

Optimale Bedingungen: Niedere Temperatur

Hoher Druck (Prinzip von LeChatelier)

Dem entgegen stehen die hohe Bindungsdissoziationsenergie des  $\text{H}_2$  ( $405 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) und die extrem hohe Dreifachbindungsenergie der  $\text{N}_2$ -Moleküle ( $D = 942 \text{ kJ mol}^{-1}$ ).

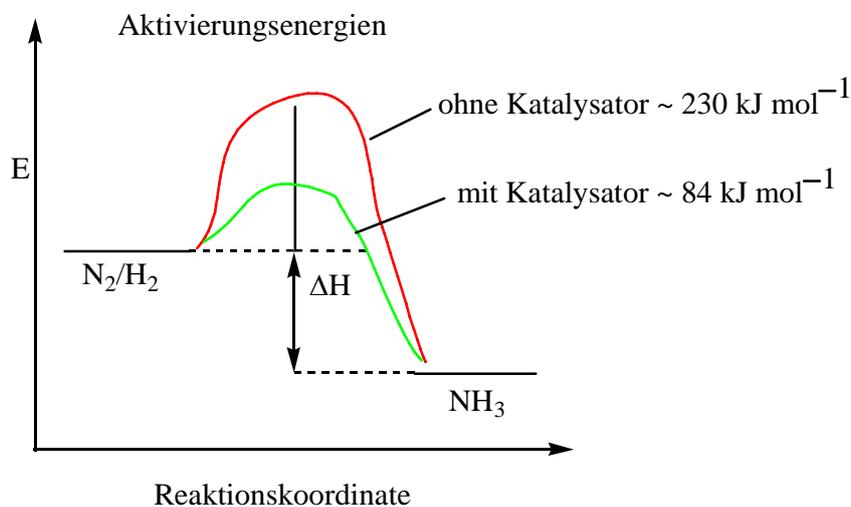
Kompromiss: Höhere Temperatur

Sehr hohe Drücke

Einsatz von Katalysatoren

Katalysatoren vermögen zwar nicht die Thermodynamik eines Prozesses zu ändern, sie können jedoch die zur Einleitung der Umsetzung erforderliche Aktivierungsenergie senken.

Technisch erfolgt eine Absenkung bei der  $\text{NH}_3$ -Synthese von 230 auf nur  $84 \text{ kJ mol}^{-1}$ .



### Technische Bedingungen:

Katalysator: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (94%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (2,3%), CaO (1,7%), K<sub>2</sub>O (0,8%) u.a.



Inzwischen wird das  $\alpha$ -Fe immer häufiger außerhalb des Reaktors erzeugt und unter Schutzgas in diesen eingebracht.

Das Verfahren nach **Uhde** arbeitet beispielsweise bei

500 °C, 300 bar, Umsatz zu NH<sub>3</sub> bei einem Übergang über den Katalysator: 20%

Als Reaktorwandung dient meist hochvergüteter Edelstahl, der undurchlässig sein muss für Wasserstoff. Bei früheren Versuchen mit Stahl reagierte H<sub>2</sub> mit dem darin enthaltenen Kohlenstoff zu CH<sub>4</sub> und wurde somit gasdurchlässig.

Jahresproduktion an NH<sub>3</sub>: 120 · 10<sup>6</sup> t

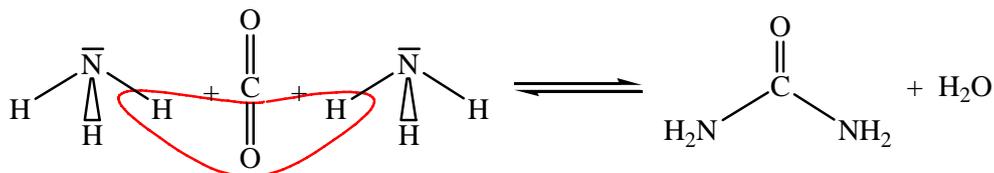
**Versuch:** NH<sub>3</sub>-Springbrunnen

Verwendung: 85% als Düngemittel in Form von Folgeprodukten.

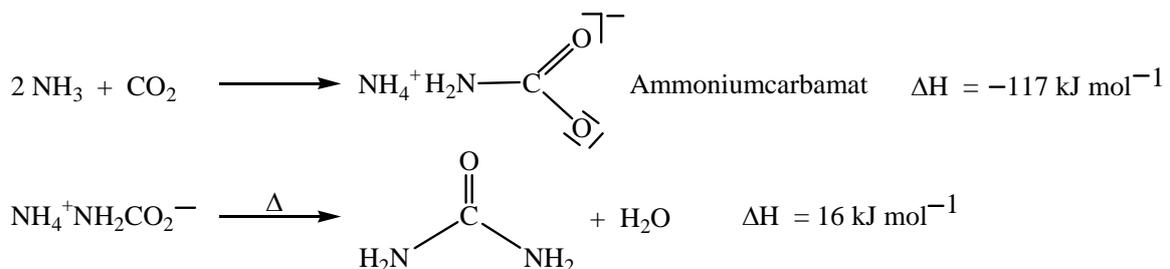
Unter diesen dominiert Harnstoff als wichtigster Stickstoffdünger weltweit.

Produktion: 2004: 127 · 10<sup>6</sup> t an Harnstoff.

Harnstoffsynthese (formal), CO<sub>2</sub> stammt meist aus dem Steam-Reforming-Prozess.



Der tatsächliche Prozess verläuft über zwei Stufen



Harnstoff wird wegen des hohen Stickstoffgehaltes allein oder mit anderen Mineralsalzen als Langzeitdünger eingesetzt. Auch als Chemierohstoff verwendet.

Weitere Verwendung von NH<sub>3</sub>:

Bildung weiterer Dünger: (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>

Salpetersäure HNO<sub>3</sub> und NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>. HNO<sub>3</sub>: ca. 30 · 10<sup>6</sup> t a<sup>-1</sup> (s. dort)

### Versuche:

Bengalische Feuer mit Thioharnstoff (NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>C=S

- KClO<sub>3</sub> + (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS + Sr(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: rot
- KClO<sub>3</sub> + (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS + Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>: grün
- KClO<sub>3</sub> + (H<sub>2</sub>N)<sub>2</sub>CS + CuSO<sub>4</sub> · 5 H<sub>2</sub>O: blau

Lit.: *J. Chem. Educ.* **2002**, 79., 70.

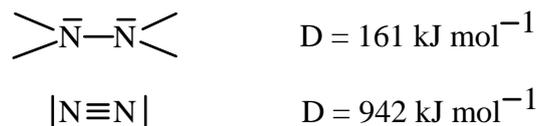
Obgleich das Haber-Bosch-Verfahren als einzige technische Methode zur Fixierung von Luftstickstoff beschrieben wird, sei an die Synthese von Kalkstickstoff erinnert, bei der ebenfalls  $N_2$ -Moleküle gespalten werden.



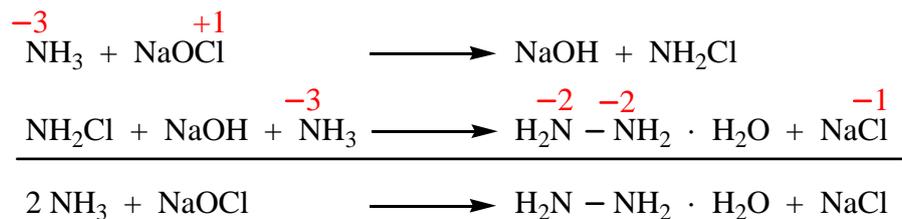
Zur weiteren Fixierung von Luftstickstoff hatte man lange Zeit Hoffnungen auf Modellsysteme gesetzt, welche die in den Knöllchenbakterien ablaufenden Prozesse simulieren. Ausgangspunkt waren die inzwischen wohlbekannten Distickstoff-Komplexe von Übergangsmetallen M.



Diese Modellsysteme werden wohl keine technische Bedeutung erlangen, da sie bei weitem nicht die Kapazität biologischer Systeme oder gar des Haber-Bosch-Verfahrens erreichen. *Hydrazin* ist die zweite wichtige Verbindung im System Stickstoff/Wasserstoff. Seine Synthese basiert immer noch auf der schon lange bekannten Oxidation von Ammoniak mit Chlor oder  $H_2O_2$ . Wegen der allgemeinen Schwäche von N–N-Einfachbindungen ist die Synthese nicht ganz einfach.



Raschig-Synthese: Historisches Verfahren, das jedoch immer noch angewendet wird.

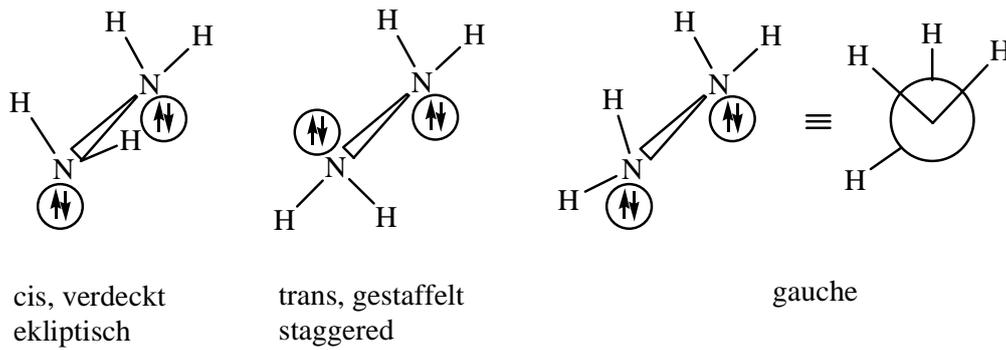


Jahresproduktion: ca.  $60 \cdot 10^3$  t.

Verwendung: Reduktionsmittel, z.B. im Kesselspeisewasser als Korrosionsinhibitor, Polymerisationsinitiator.

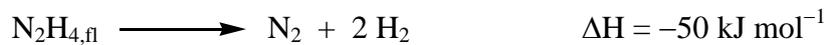
Europa-Rakete:  $(H_3C)_2N-NH_2 + O_{2,fl}$  oder  $N_2O_4$  (Mondrakete)

Struktur: Möglichkeiten (Drehung um die N–N-Einfachbindung)



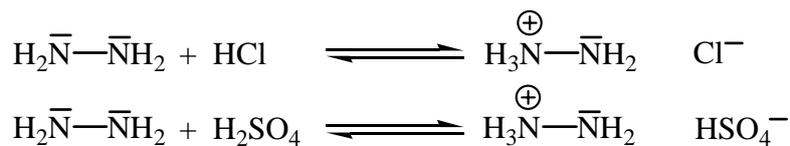
Das gemessene Dipolmoment von 1,85 D zeigt, dass bei 25 °C die gauche-Form im Gleichgewicht dominiert.

Hydrazin ist thermodynamisch instabil gegenüber dem Zerfall in die Elemente:



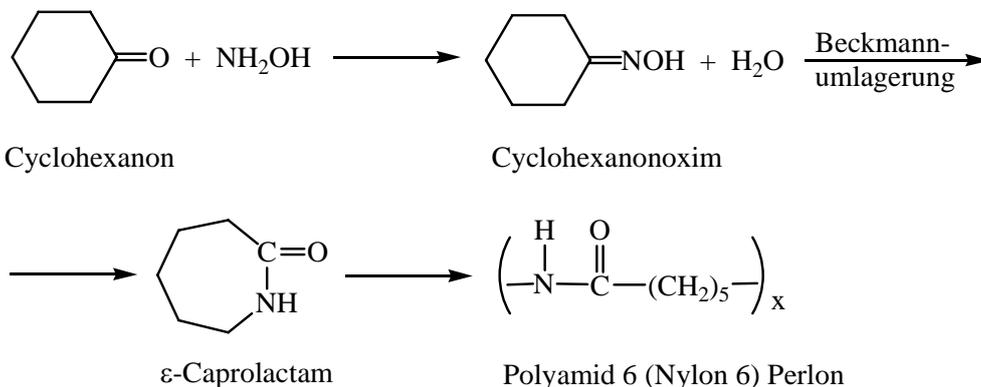
Aufgrund des Vorhandenseins zweier freier Elektronenpaare sollte  $\text{N}_2\text{H}_4$  zwei Reihe von Salzen bilden.

Tatsächlich ist jedoch die Basenkonstante für die 2. Stufe so klein, dass nahezu ausschließlich nur 1:1 Derivate mit Säuren bekannt sind:

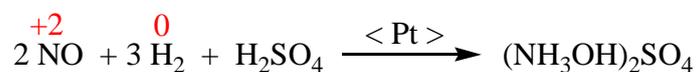


*Hydroxylamin*,  $\text{NH}_2\text{OH}$ , gehört zwar formal in den Bereich der Sauerstoffsäuren des Stickstoffs, hat jedoch wegen des freien Elektronenpaares am Stickstoff schwach basische Eigenschaften. Es leitet sich vom Ammoniak-Molekül durch Ersatz eines H-Atoms gegen die Hydroxylgruppe ab.

$\text{NH}_2\text{OH}$  wird großtechnisch hergestellt, da es für Polyamid-6-Kunststoffe benötigt wird. ( $\sim 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$ )

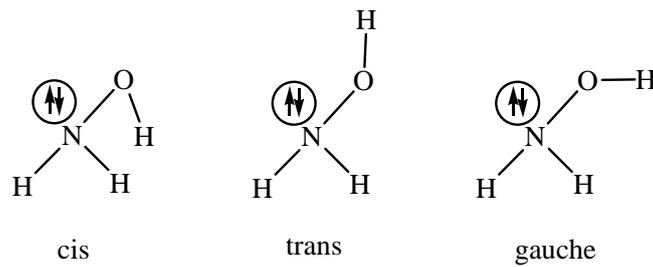


Darstellung nach verschiedenen Verfahren meist aus NO



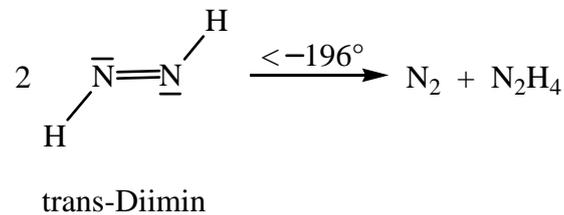
Aus diesen Ammoniumsalzen kann mit Basen das Hydroxylamin freigesetzt werden.

### Drei Konformationen



Hier dominiert die trans-Form.

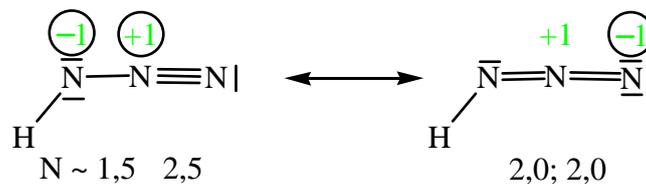
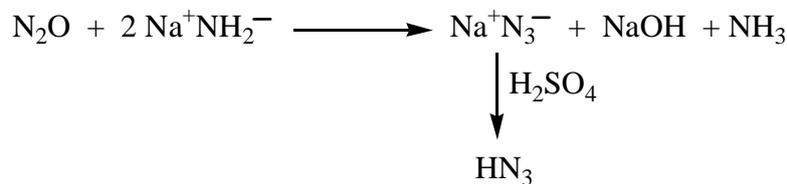
Von Interesse ist noch das **Diimin**, das sowohl in Form zahlreicher, meist organischer Derivate bekannt als auch bei vielen Hydrazinreaktionen als Zwischenstufe vermutet worden ist. In freier Form konnte es vor einer Reihe von Jahren erstmalig nachgewiesen werden. Allerdings zerfällt es schon bei  $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ :



Formal gehört in die Reihe der NH-Verbindungen die **Stickstoffwasserstoffsäure**, die in wasserfreier Form äußerst explosiv ist.

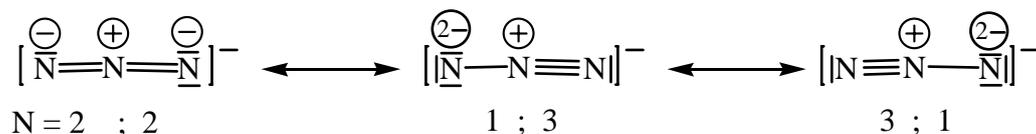
In ihrer Acidität entspricht sie der Essigsäure.

**NaN<sub>3</sub>: technisch (Na in NH<sub>3</sub>)**



unterschiedliche N-N-Bindungslängen in HN<sub>3</sub>

Stabiler ist, zumindest im Falle der Alkalimetall-Verbindungen das symmetrische Azidion.



## System Stickstoff/Sauerstoff (alle metastabil)

Gesicherte Verbindungen

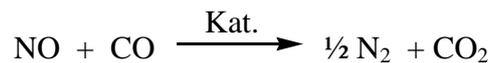


Ein einfacher Zugang zu den Stickstoffoxiden sollte in der Reaktion zwischen den Komponenten der Luft bestehen, ein Prozess der als „Luftverbrennung“ früher tatsächlich, wenn auch mit miserabler Ausbeute, durchgeführt wurde. **Birkeland-Eyde-, Schönherr-Verfahren** im Lichtbogen.

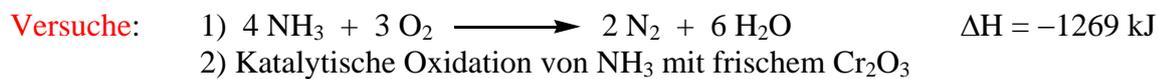


Bedingt durch den endothermen Charakter der Reaktion muss hierzu Luft durch einen Lichtbogen geleitet werden, wobei zwischen 2000 bis 3000 °C etwa 3 bis 5% NO im Gleichgewicht vorliegen. Nur etwa 3% der aufgewandten Energie kommen der chemischen Umsetzung zugute.

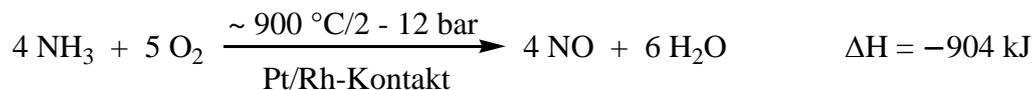
Diese Umsetzung spielt sich jedoch tagtäglich in Millionen Autos ab. Zwar ist die Menge an NO klein, reicht jedoch für die Luftverschmutzung. Deshalb Einsatz von Katalysatoren, die folgende Reaktion beschleunigen.



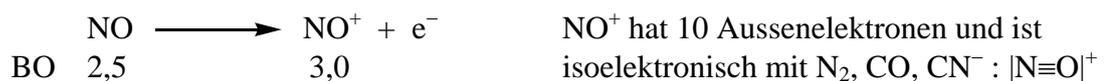
Als technischer Zugang zu den Stickstoffoxiden kommt heute ausschließlich die Ammoniak-Verbrennung nach dem **Ostwald-Prozess** in Frage. Hierbei muss sehr genau auf die Einhaltung aller Bedingungen geachtet werden, da sonst das Ammoniak zu N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O verbrennt.



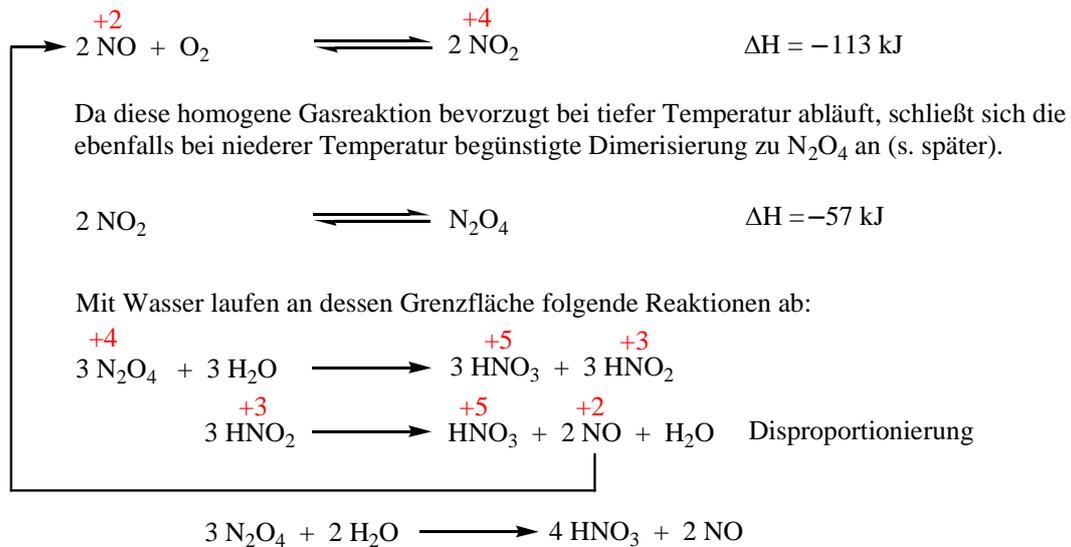
Verwendung eines Katalysators und einer Kontaktzeit von nur 10<sup>-11</sup> s liefert hingegen NO in einer Ausbeute bis 98%.



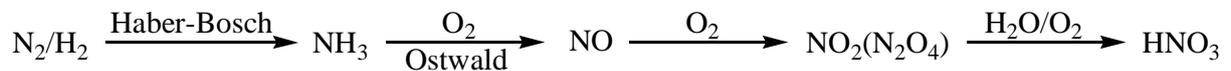
NO besitzt 11 Außenelektronen und stellt den sehr seltenen Fall eines bei Raumtemperatur metastabilen Radikals, gebildet aus Hauptgruppenelementen, dar. Das ungepaarte Elektron kann bei chemischen Reaktionen unter Bildung des Nitrosylkations abgegeben werden.



Technisch relevant ist NO als Ausgangsprodukt für die Salpetersäureherstellung, die über folgende Schritte abläuft:



Für den Gesamtprozess der Salpetersäureherstellung ergibt sich folgendes Schema:



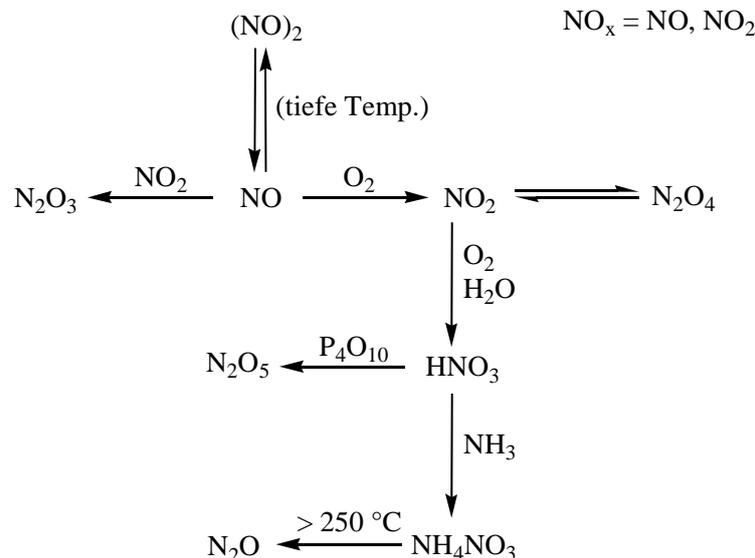
Weltproduktion an  $\text{HNO}_3$ :  $31 \cdot 10^6 \text{ t}$  (1998)

Verwendung: Düngemittelkomponente

Nitriersäure

Oxidationsmittel

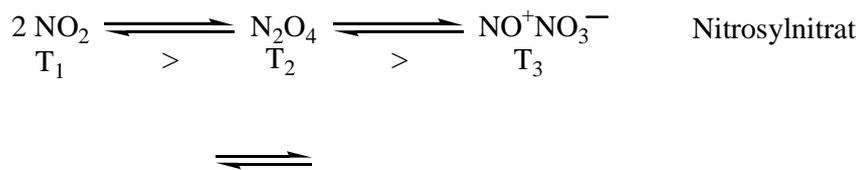
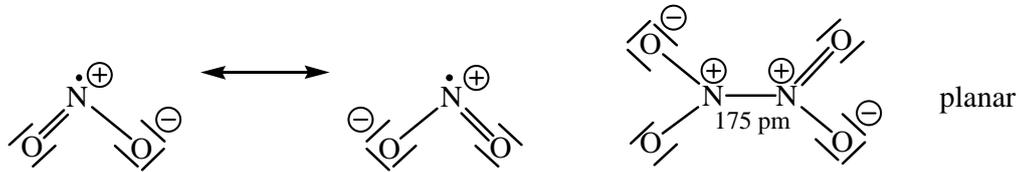
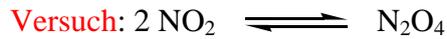
Ausgehend von  $\text{NO}$  lassen sich über einen oder mehrere Schritte alle anderen Stickstoffoxide gewinnen.



Reines  $\text{NO}$  ist nicht reizend, während  $\text{NO}_2$  ein starkes Reizgas ist, das zu Lungenödemen führen kann.

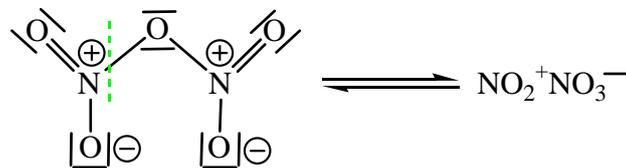
1998 wurde der Nobelpreis für Medizin für die Entdeckung verliehen, dass  $\text{NO}$  in menschlichen und tierischen Organismen entsteht und als Neurotransmitter, z.B. bei der männlichen Erektion, dient. Es wird zur Behandlung von Herzerkrankungen eingesetzt. Im Körper wird es aus der halbessentiellen Aminosäure **L-Arginin** gebildet.

$\text{NO}_2$  ist analog zu  $\text{NO}$  ein paramagnetisches Molekül mit ungerader Elektronenzahl. In Abhängigkeit von der Temperatur wird Dimerisierung und Ionenbildung beobachtet.



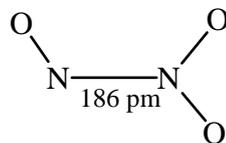
Hinweis auf den großen N–N-Bindungsabstand (N–N in Hydrazin = 145 pm). **van-der-Waals-Radius von N: 154 pm**

$\text{N}_2\text{O}_5$ , das Anhydrid der Salpetersäure, lässt sich nur schwierig aus dieser mit wasserentziehenden Mitteln in Gegenwart von Ozon gewinnen. (Sonst teilweiser Zerfall in  $\text{N}_2\text{O}_4 + \text{O}_2$ ). Neben der kovalenten Form ist bei tiefen Temperaturen ein ionisches Nitrylnitrat formulierbar.

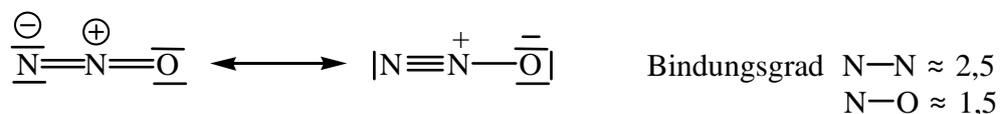
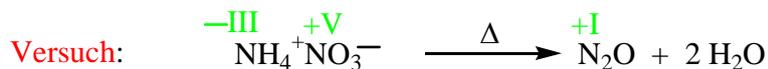


$\text{N}_2\text{O}_3$ , existiert in reiner Form  $< 3 \text{ }^\circ\text{C}$

Struktur (MW-Spektrum)

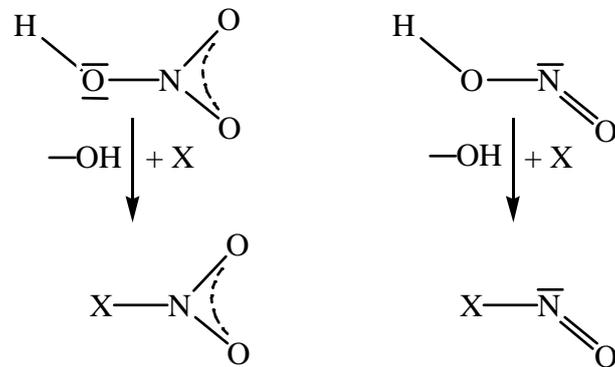


$\text{N}_2\text{O}$  (Lachgas) schließlich bildet sich durch eine innere Redoxreaktion aus dem „Sicherheits Sprengstoff“  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Verwendung als Treibgas bei Sahne, etc.



### Sauerstoffsäuren des Stickstoffs

Neben der Salpetersäure besitzt nur die salpetrige Säure Bedeutung, die in Form verdünnter wässriger Lösung und in der Gasphase auftreten kann.



Nitryl- (Nitronium)

X = z.B. F, Cl

Nitrosyl-Derivate

X = z.B. F, Cl, Br

Ammoniumnitrat ist eine wichtige Düngekomponente, die sowohl im Kation als auch im Anion Stickstoff enthält. Allerdings sind große Mengen an  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  bei falscher Behandlung nicht ungefährlich, wie folgende Unfälle beweisen. In Deutschland ist es nur als Gemisch mit  $\text{CaCO}_3$  oder als wässrige Lösung zugelassen.

21.09.1921: Werk Oppau der BASF

Es explodierten 4000 t  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$ , die zusammen mit  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  gelagert worden waren: 561 Tote. Festgebackenes Material wurde mit Dynamit abgesprengt.

16.04.1947 Texas City, USA

2500 t  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  befanden sich auf einem Schiff, ein anderes wurde gerade beladen. Ein Feuer brach aus, das nicht zu löschen war. 30 Minuten später explodierte das Schiff. > 500 Tote, 2/3 der Gebäude in Texas City wurden zerstört.

21.09.2001 Toulouse

300 t  $\text{NH}_4^+\text{NO}_3^-$  explodierten. 29 Tote, Die Universität mit 27000 Studierenden wurde teilweise zerstört.

### System Schwefel/Stickstoff

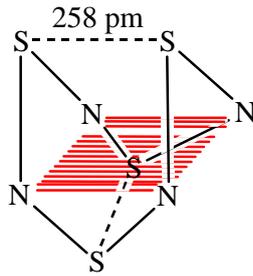
Dieses System schien lange Zeit eine akademische Spielwiese zu sein, auf der zwar eine Fülle von Verbindungen keimten, ohne dass jedoch eine Anwendbarkeit erkennbar war. Dies hat sich seit einiger Zeit grundlegend geändert. Ausgangsbasis vieler S/N-Verbindungen ist Tetraschwefeltetranitrid, das auf vielen Wegen zugänglich ist.



oder



## Aufbau



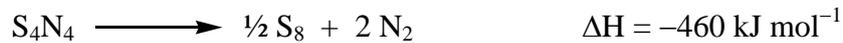
Vier Stickstoffatome in einer Ebene mit einer bisphenoidalen Anordnung der Schwefelatome. Der kurze S—S Kontakt spricht für bindende Wechselwirkungen.

S—S ~ 210 pm

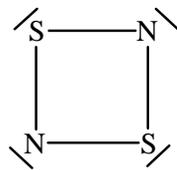
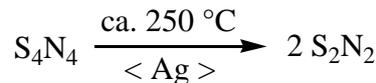
$\Sigma$  van der Waals-Radien: 370 pm



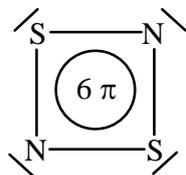
Eine simple Lewis-Strichformel ist für dieses Molekül praktisch nicht anzugeben (S—N-Mehrfachbindungen).  $S_4N_4$  ist instabil gegenüber dem Zerfall in die Elemente, der allerdings nur auf Schlag oder schnelles Erhitzen erfolgt.



Praktische Bedeutung besitzen der kontrollierte Abbau von  $S_4N_4$  zu  $S_2N_2$  (Dischwefeldinitrid) und dessen Polymerisation zu Polythiazyl,  $(SN)_x$ .

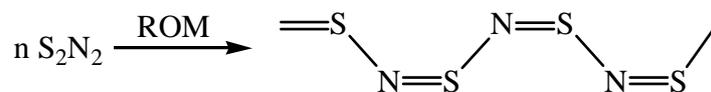


Elektronenbilanz: 2 x N =	10 e <sup>-</sup>
2 x S =	12 e <sup>-</sup>
	22 e <sup>-</sup>
davon 8 bindende	-8 e <sup>-</sup>
8 nichtbindende	-8 e <sup>-</sup>
	6 e <sup>-</sup>



"6 π-Aromat"

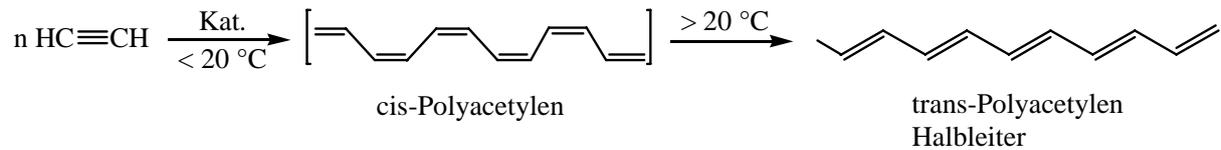
Beim Stehen polymerisiert  $S_2N_2$  schon bei Raumtemperatur schnell zu Polythiazyl:  
ROM = ringöffnende Polymerisation



Es resultiert ein eindimensionaler Leiter, der als Elektrodenmaterial u.ä. interessant ist. (partielle Halogenierung, Vergleich mit Polyacetylen) usw.

## Nobelpreis für solche Leiter 2000 u.a. Mc Diarmid

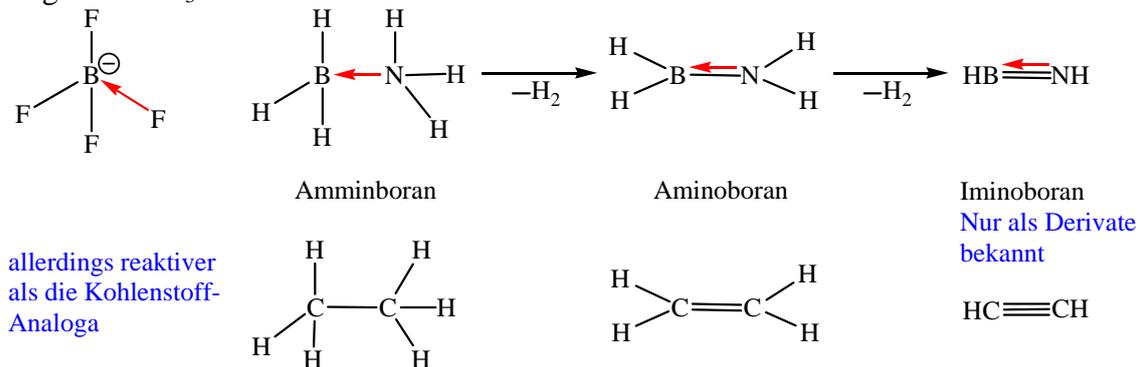
Vgl.: Polyacetylen



Durch Dotierungsmittel (Iod, AsF<sub>5</sub> ...) wird Polyacetylen zum Leiter.

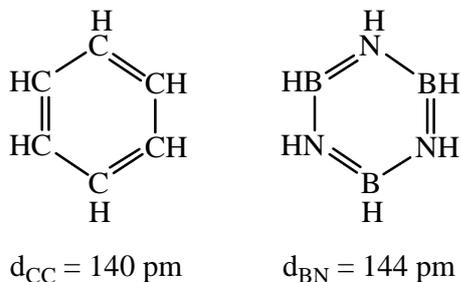
### Bor-Stickstoff-Verbindungen

Betrachten wir dazu nochmals das schon angeführte Ammoniakaddukt vom BF<sub>3</sub>, das ein Analogon im BH<sub>3</sub>-Addukt findet.



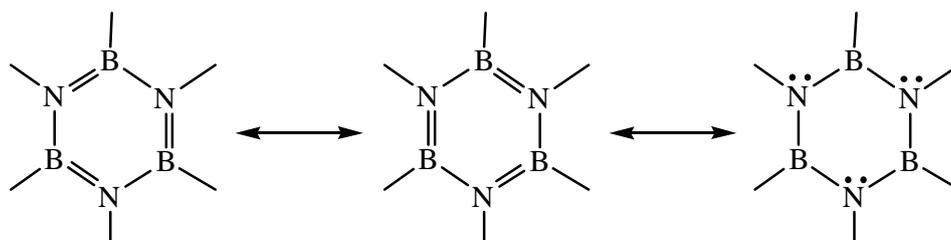
Offensichtlich sind diese Moleküle isoelektronisch mit den entsprechenden Kohlenstoffverbindungen Ethan, Ethen und Ethin, mit dem Unterschied, dass eines der bindenden Elektronenpaare vom Stickstoff als Element der 5. Hauptgruppe stammt.

Analoges gilt auch für Benzol und Borazin:



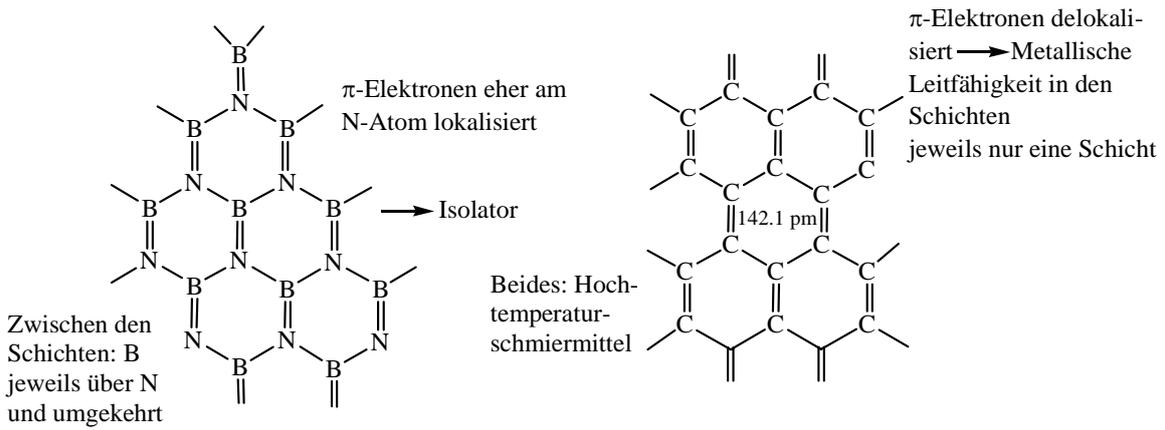
Die identischen Bindungslängen innerhalb des CC- bzw. BN-Gerüsts deutet auf eine Delokalisierung der Elektronen in den Sechsringen hin.

Grenzformel für Borazin:



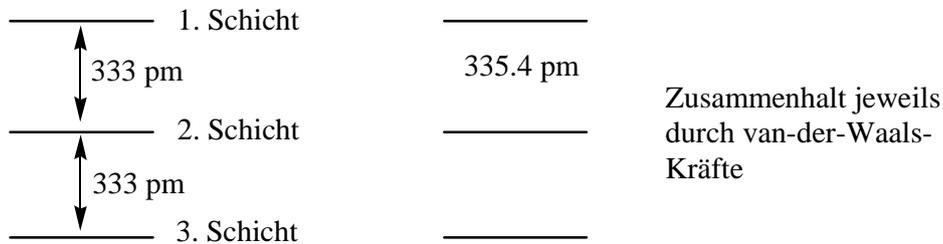
Die letzte der Grenzformen, die keine große Rolle zu spielen scheint, ist beim Benzol wegen der identischen Elektronegativitäten der C-Atome nicht möglich.

Die Ähnlichkeiten, aber auch die Unterschiede von C–C- und B–N-Bindungen äußern sich in den Festkörpern Graphit/hexagonales Bornitrid (α) und Diamant/kubisches Bornitrid (β).



Ausschnitt aus  $\alpha$ -BN

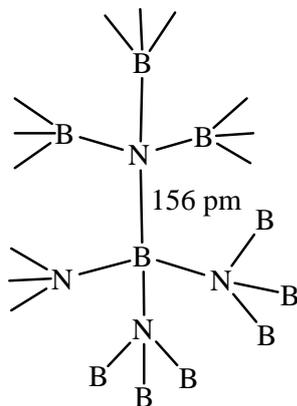
Ausschnitt aus der Graphitstruktur



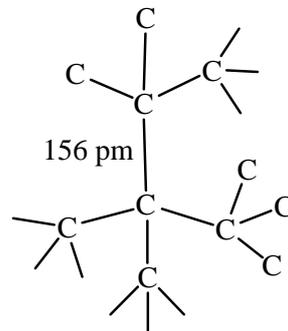
**Unterschied:** BN ist farblos, Graphit schwarz: Spricht für eine stärkere Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen in  $\alpha$ -BN am elektronegativeren Stickstoffatom. Bei Graphit sind diese Elektronen dagegen delokalisiert (innerhalb der Schichten).

Ebenso wie Kohlenstoff auch in Form des Diamanten auftreten kann, gibt es auch vom Bornitrid eine Phase ( $\beta$ -BN), die ebenfalls Diamantstruktur aufweist.

#### Äußerst resistente keramische Materialien



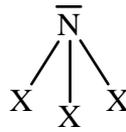
zweithärtester Stoff  
Verwendung: Schneiden,  
Schleifen, Stahlbearbeitung



härtester Stoff  
Diamantschneider etc.  
 $\rightarrow$  Industriediamanten

## System Stickstoff/Halogen

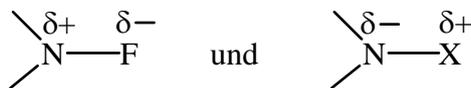
Versuch:  $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3 \longrightarrow \text{Knall}$



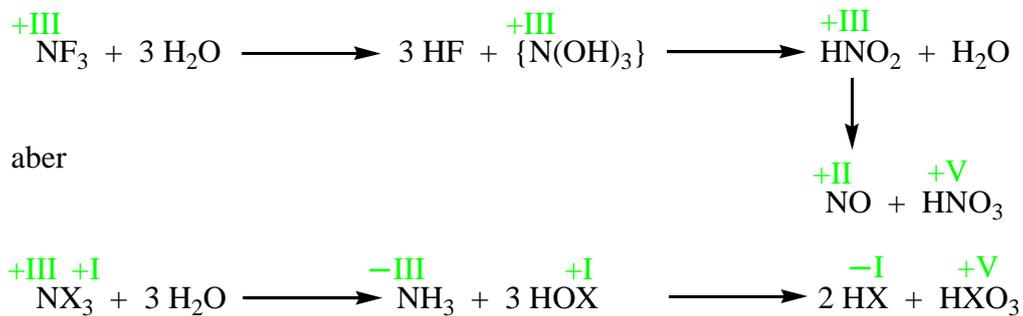
Bis jetzt können als gesichert gelten

Stabil	$\longrightarrow$	zunehmend instabil (ohne $\text{NH}_3$ )			freies $\text{NBr}_3$ ist selbst bei $-100^\circ\text{C}$ noch explosiv, gleiches gilt für $\text{NH}_3$ -freies $\text{NI}_3$
$\text{NF}_3$		$\text{NCl}_3$	$\text{NBr}_3 \cdot 6 \text{NH}_3$	$\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$	
$\text{N}_2\text{F}_4, \text{NF}_2$		—	—	—	
$\text{N}_2\text{F}_2$		—	—	—	

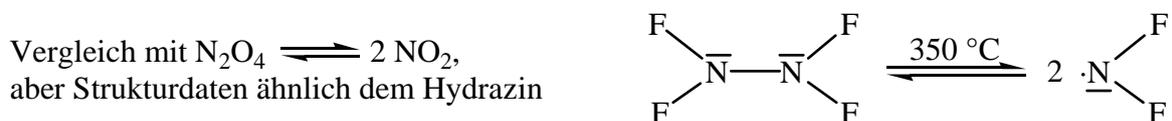
Thermodynamisch stabil sind lediglich die Stickstoff-Fluoride, während die übrigen Verbindungen teilweise nur in Form ihrer Ammoniakate stabilisierbar sind.



Die unterschiedliche Bindungspolarisierung ist auf chemischem Wege durch die Hydrolyse nachweisbar:

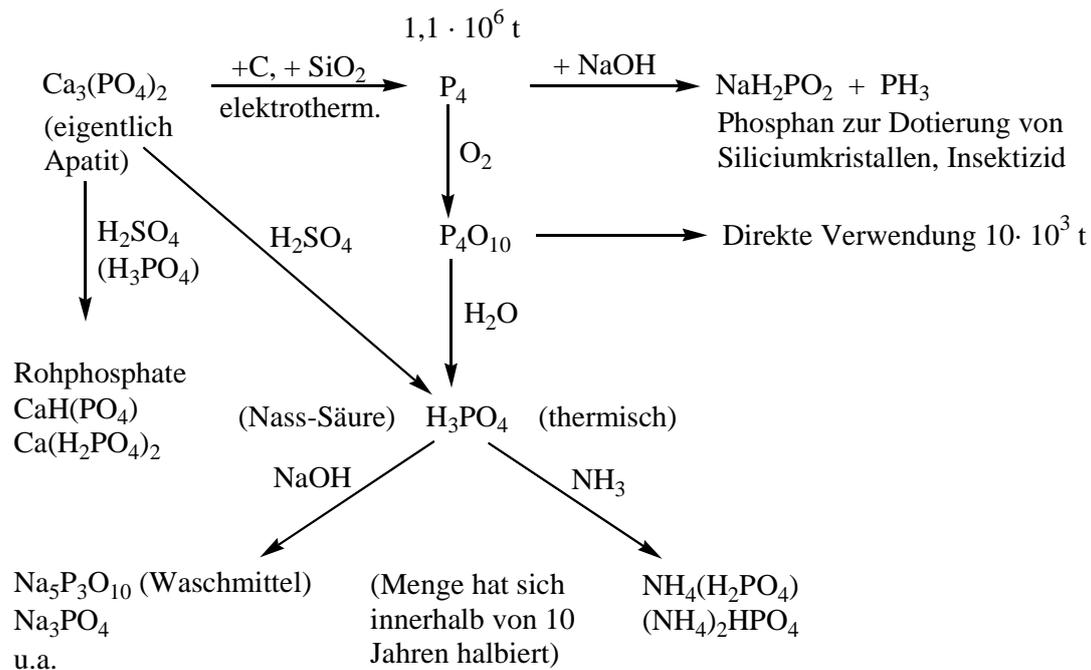


$\text{N}_2\text{F}_4$  (Aufbau wie  $\text{N}_2\text{H}_4$ ) zerfällt relativ leicht in Radikale:



### 8.3 Chemie des Phosphors

Die technisch relevanten Prozesse in der Phosphorchemie sind die Erzeugung von Phosphor, die Herstellung von Phosphorsäure auf „thermischem“ oder „nassem“ Wege und die Gewinnung einer Reihe von Salzen der Phosphorsäure bzw. von kondensierten Phosphorsäuren. Im folgenden Schema sind die wichtigsten Prozesse mit einigen Produktionszahlen von 1995 zusammengestellt.



Der auf elektrothermischem Wege hergestellte weiße Phosphor ist in seiner Menge stark abnehmend (Halbierung in den letzten Jahrzehnten). Ein großer Teil wird zu  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  verbrannt und mit  $\text{H}_2\text{O}$  in eine sehr reine Phosphorsäure überführt. Mit Natronlauge lässt sich daraus das  $\text{Na}_5\text{P}_3\text{O}_{10}$  herstellen, das früher eine der wesentlichen Komponenten in Waschmitteln war (heute: Ersatz durch Zeolith A).

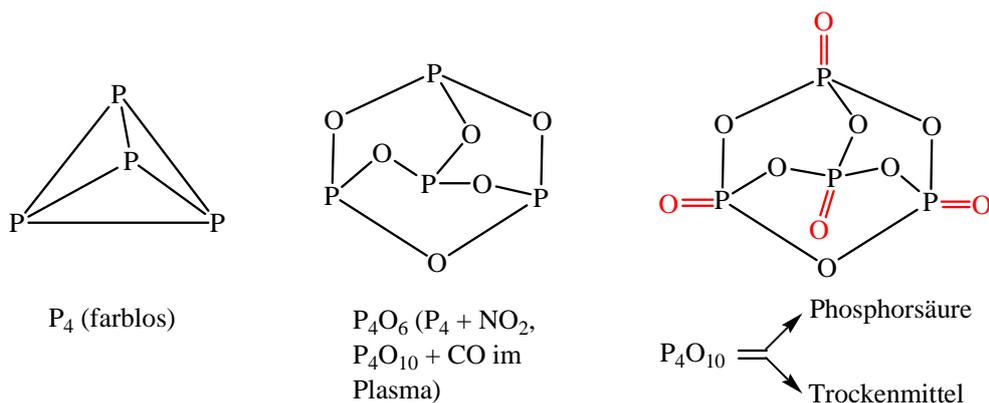
Bedeutender sind derzeit die Erzeugung von Nasssäure sowie die Gewinnung von Rohphosphaten, die in Form ihrer Salze für Düngemittel eingesetzt werden. Die Apatite sind hierzu nicht geeignet, da sie nicht hinreichend wasserlöslich sind. Außerdem sind die so gewonnenen Salze sehr rein und erfüllen die Anforderungen von Lebens- und Waschmittelposphaten.

Phosphat-Dünger: Verbrauch weltweit berechnet auf  $\text{P}_2\text{O}_5$ :  $36 \cdot 10^6 \text{ t}$  entspricht etwa  $100 \cdot 10^6 \text{ t}$  Dünger.

### System Phosphor/Sauerstoff

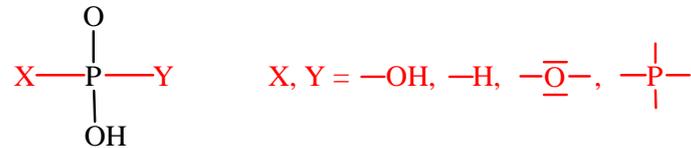
Hier sollen kurz die Oxide des Phosphors als auch der große Bereich der Phosphorsäuren und der sich hiervon ableitenden Anionen gestreift werden.

Die bekanntesten Phosphoroxide  $\text{P}_4\text{O}_6$  und  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  leiten sich von der Tetraederstruktur des farblosen Phosphors ab, wobei zunächst zwischen jede P-P-Bindung ein Sauerstoffatom eingeschoben wird ( $\text{P}_4\text{O}_6$ ). Durch Einführung terminaler P-O-Bindungen kommt es dann zur Bildung des  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ .



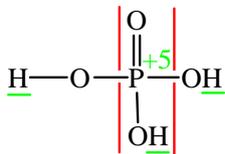
**Versuch:** Schreiben mit Phosphorkreide, P<sub>4</sub> in CS<sub>2</sub>

Hydrolyse der Phosphoroxide führt zum System der Phosphorsäuren, die sich analog den Schwefelsäuren durch eine generell auftretende Struktureinheit charakterisieren lassen.

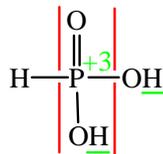


Für X und Y des obigen Fragments könnten stehen:

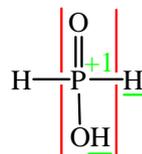
- 2 x OH ergibt die Phosphorsäure H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>
- OH und H liefert die phosphorige Säure
- O- Di- oder Polyphosphorsäuren
- $-\underline{\text{P}}-$ : P-P-Säuren



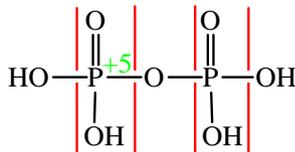
Phosphorsäure  
3-protonig



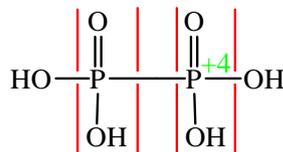
Phosphorige Säure  
2-protonig



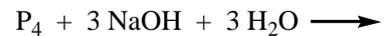
(Hypo-) Unterphosphorige Säure  
1-protonig



Diphosphorsäure



Unterdiphosphorsäure  
(Hypo-)



Nutzung beim (stromlosen Vernickeln) als Reduktionsmittel. Hoher Korrosionswiderstand.

*System Phosphor/Halogen* (einschließlich der Gruppenhomologen)

M(Z <sub>ox</sub> )/X	F	Cl	Br	I
P(III)	PF <sub>3</sub>	PCl <sub>3</sub>	PBr <sub>3</sub>	PI <sub>3</sub>
P(V)	PF <sub>5</sub>	PCl <sub>5</sub>	PBr <sub>5</sub>	"PI <sub>3</sub> · I <sub>2</sub> "
As(III)	AsF <sub>3</sub>	AsCl <sub>3</sub>	AsBr <sub>3</sub>	AsI <sub>3</sub>
As(V) <sup>b</sup>	AsF <sub>5</sub>	{ AsCl <sub>5</sub> }	—	—
Sb(III)	SbF <sub>3</sub>	SbCl <sub>3</sub>	SbBr <sub>3</sub>	SbI <sub>3</sub>
Sb(V)	SbF <sub>5</sub>	SbCl <sub>5</sub>	—	—
Bi(III)	BiF <sub>3</sub>	BiCl <sub>3</sub>	BiBr <sub>3</sub>	BiI <sub>3</sub>
Bi(V) <sup>a</sup>	BiF <sub>5</sub>	—	—	—

Strukturen von PCl<sub>5</sub> und PBr<sub>5</sub> im festen Zustand: PCl<sub>4</sub><sup>+</sup>PCl<sub>6</sub><sup>-</sup>; PBr<sub>4</sub><sup>+</sup>Br<sup>-</sup>

Gründe für dieses bei  $Z_{ox} = +5$  wenig systematische Verhalten:

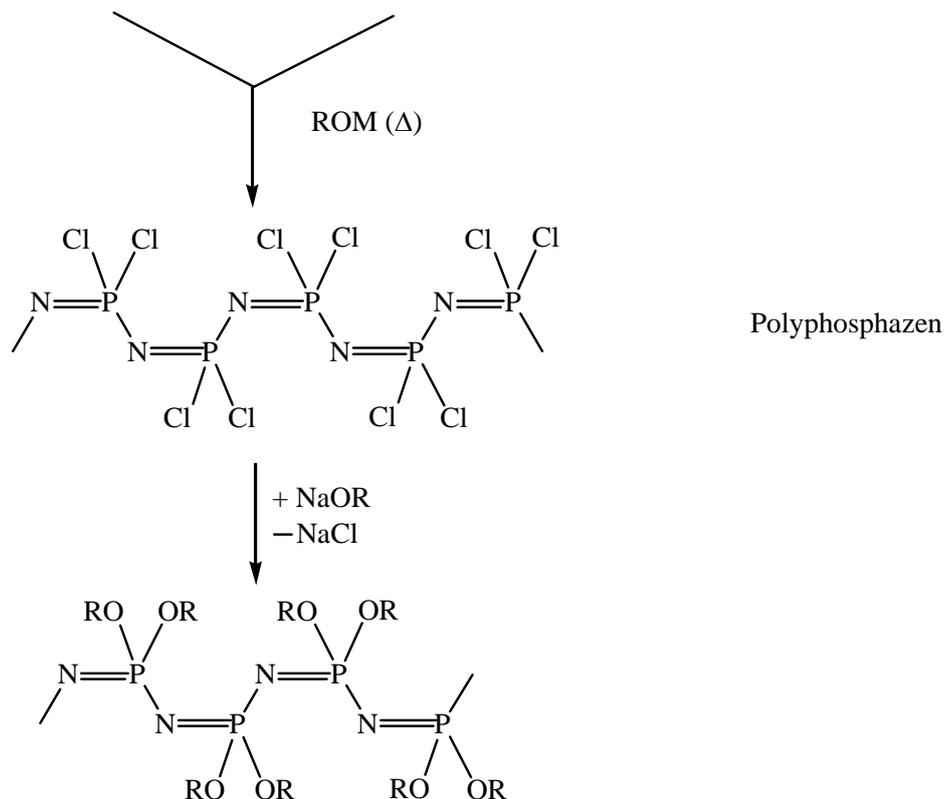
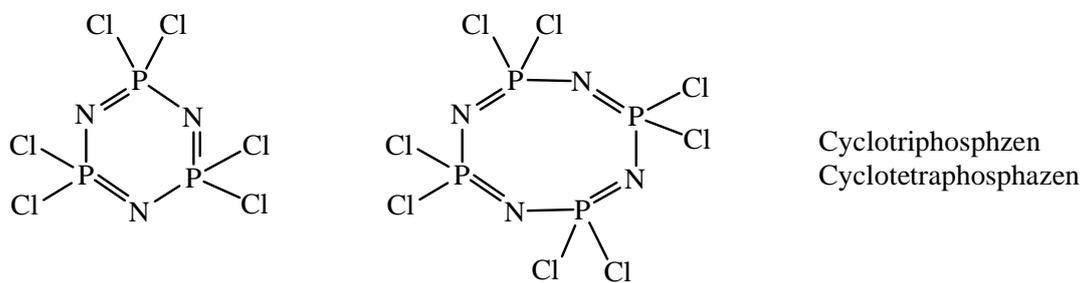
- Relativistische Kontraktion des s-Elektronenpaares
- Anomalie der Reihe Ge/As/Se/Kr

### Phosphazene

Am Beispiel des System  $S_4N_4$  hatten Sie gesehen, dass die ringöffnende Polymerisation zu neuen Stoffen mit interessanten Materialeigenschaften führen kann. Gleiches gilt auch für die schon seit 1834 bekannte Klasse der Phosphazene, die einfach aus Grundchemikalien zugänglich ist.



Vorliegen als Sechs- und Achtringe:



Werkstoffe für interessante Elastomere, Fasern, Gläser usw.

Anwendungen in der Biomedizin (Herzklappen, chirurgisches Nähmaterial, das sich im Körper langsam in ungiftige Folgeprodukte auflöst) oder für optische Bauelemente.

## 9.0 Elemente der Gruppe 14

Wie bei den Elementen der 6. und 5. Hauptgruppe variieren innerhalb der Kohlenstoffgruppe die Elementeneigenschaften beim Übergang von den leichteren zu den schwereren Gruppenhomologen beträchtlich. So treten neben dem Nichtmetall Kohlenstoff die Halbmetalle und Eigenhalbleiter Silicium und Germanium und schließlich die Metalle Zinn und Blei auf. Vorweg sei noch erwähnt, dass der Kohlenstoff in einer seiner allotropen Formen, der des Graphits, zwar eine den Metallen vergleichbare Leitfähigkeit besitzt, die jedoch im Gegensatz zu diesen nur zweidimensional unendlich aufgrund besonderer Bindungsverhältnisse auftritt.

### Übersicht

Element/Form	Fp/°C	Kp/°C	I <sub>1</sub> /kJ mol <sup>-1</sup>	χ	r* <sub>E</sub> /pm	r <sub>E<sup>4+</sup></sub> /pm
C/Diamant	3550	4830	1088	2,5	77,2	15 (!)
Si	1410	2860	786	1,8	117	41
Ge	937	2830	761	1,8	122	53
Sn	232	2270	709	1,7	140	71
Pb	327	1725	716	1,6	154	84

Valenzelektronenkonfiguration:  $n s^2 np^2$  ( $n = 2$  bis  $6$ )

r\*: kovalenter Radius

Die Elektronenanordnung impliziert sowohl das Auftreten von vierfach positiv als auch vierfach negativ geladenen Ionen, die als edelgasähnliche Teilchen die Oktettregel erfüllen sollten:

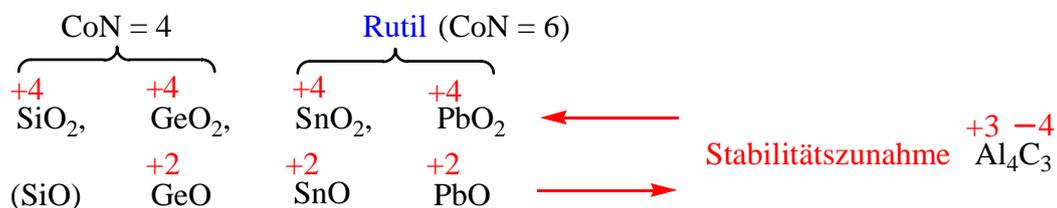
### Möglichkeiten:

$M^{4+}$ ,  $M^{4-}$  daneben  $M^{2+}$  und bezüglich  $Z_{ox}$

$M(+IV)$ ,  $M(-IV)$ ,  $M(+II)$ ,  $M(-II)$

Existent sind in der wässrigen Lösung weder  $M^{4+}$  noch  $M^{4-}$ , lediglich  $M^{2+}$  tritt bei  $Sn^{2+}$  und  $Pb^{2+}$  auf.

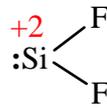
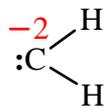
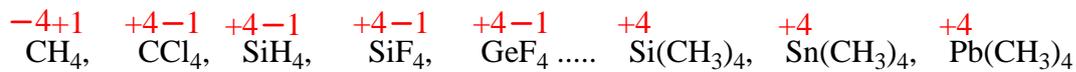
Im Festkörper können dagegen sowohl die niederen als auch die hohen Ionenladungen auftreten, wobei jedoch besonders im Falle der hohen Ionenladungen diese Betrachtungsweise mehr als Formalismus zu werten ist, da in den folgenden Verbindungen beträchtliche kovalente Anteil auftreten:



Auch hier manifestiert sich der Effekt, dass mit zunehmender Masse die höhere Oxidationszahl bzw. Ionenladung weniger bevorzugt wird, ein Phänomen, das sich beispielsweise in der sehr geringen Zahl von Verbindungen mit  $Pb^{4+}$ -Ionen äußert:



In **Molekül**-Verbindungen dieser Elemente dominiert die Oxidationszahl 4, da bei den zweibindigen Molekülen nur ein Elektronensextett auf der äußeren Schale für das Zentralelement resultiert.



Elektronensextett, nur kurzlebige Zwischenprodukte, siehe aber Diaminocarbene, -silylene etc.

### 9.1 Die Elemente, Vorkommen, Darstellung

Element	rel. Häufigkeit/%	Vorkommen
C	0,03	C (elementar), CaCO <sub>3</sub> , MgCO <sub>3</sub> , organische Verbindungen, fossile Brennstoffe, CO <sub>2</sub> *
Si	27,7	Silikate, SiO <sub>2</sub> , Alumosilikate
Ge	7 · 10 <sup>-4</sup>	GeS <sub>2</sub> u.a.
Sn	0,004	SnO <sub>2</sub> (Zinnstein, Cassiterit)
Pb	0,0016	PbS (Bleiglanz), PbCO <sub>3</sub> , PbMoO <sub>4</sub> ... PbSO <sub>4</sub>

\* Fossile Brennstoffe sind Kohle, Erdöl und Erdgas, deren Bestände in den nächsten Jahrzehnten wohl zu Ende gehen. Es gibt allerdings eine Quelle, die doppelt so viel Brennwert hat, als alle fossilen Brennstoffe zusammen: Methanhydrat (CH<sub>4</sub> · ~ 6 H<sub>2</sub>O). Es befindet sich auf dem Meeresboden in Tiefen von etwa 500 m dort, wo die Kontinente ins Meer absinken. Bisher gibt es allerdings noch keine Vorstellungen, wie es gefördert werden könnte. Unter Normalbedingungen (1 atm, ~ 15 °C) zersetzt es sich spontan unter Methanfreisetzung. Bermuda-Dreieck: brennendes Wasser, der Kompass spielt verrückt (CH<sub>4</sub> lädt sich beim schnellen Aufstieg an die Meeresoberfläche auf) und andere Phänomene. 50% des gesamten fossilen Kohlenstoffs sollen als Methanhydrat vorliegen.

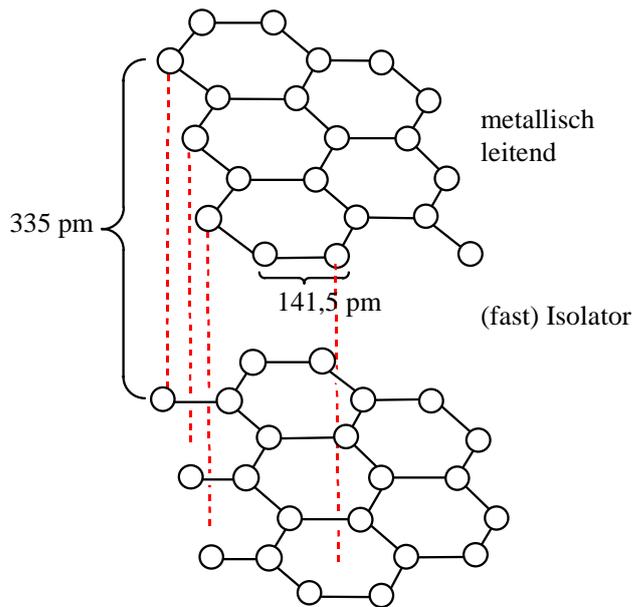
#### Die Elemente

Von besonderem Interesse ist die Polymorphie (hier auch Allotropie, 6 kristalline Formen) des Kohlenstoffs, d.h. sein Auftreten in zwei Strukturvarianten einmal als Graphit und einmal als Diamant. Beide weisen nahezu identische thermodynamische Stabilitäten auf: + Reihe der Fullerene C<sub>60</sub>, C<sub>70</sub> ...

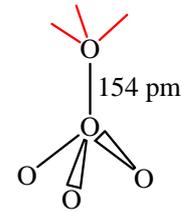


Bei Zuführung einer hinreichenden Aktivierungsenergie sollte Diamant in Graphit überführbar sein sollte, eine Reaktionsweise, die allerdings nur wissenschaftliches Interesse beansprucht.

Technische Relevanz besitzt dagegen die Umkehrung dieser Reaktionsgleichung, zu deren Verifizierung es trotz zahlreicher Versuche (**Erwähnen: Moissan, Bridgman**) bis 1955 bedurft hat. Der Grund für die relativ späte Entdeckung eines Verfahrens zur Herstellung künstlicher Diamanten liegt in den Strukturen der beiden allotropen Formen und davon sich ableitend auch im Zustandsbild des Kohlenstoffs begründet. **Aber: Abscheidung von Diamantschichten aus der Gasphase.**



Moissan: Nobelpreis (Chemie) 1906  
Bridgman: Nobelpreis (Physik) 1946

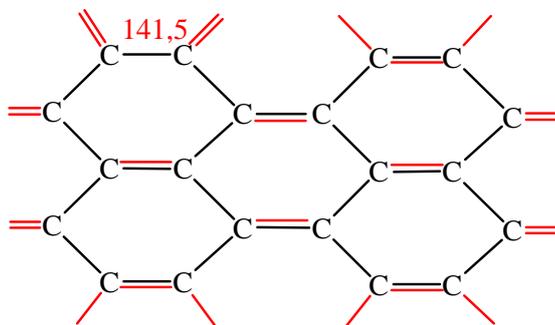


Diamantstruktur: Kubische Metrik (vgl. ZnS-Gitter)

Ausschnitt aus dem Schichtengitter des Graphits  
CoN = 3  
In den Schichten: leitend

CoN = 4  
Isolator

Die zweidimensional unendliche Leitfähigkeit des Graphit resultiert aus der Delokalisierung von  $\pi$ -Elektronen innerhalb der Schichten:



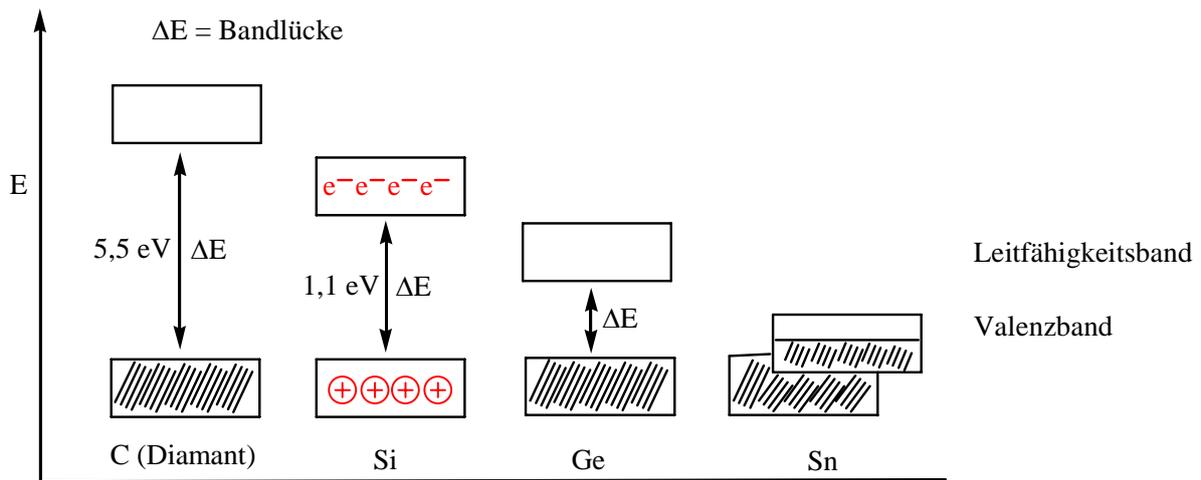
$$BO(C-C) = 1,5$$

Mesomere Grenzformel von Graphit

Beim Graphit liegt eine Anisotropie (Richtungsabhängigkeit) der elektrischen Leitfähigkeit vor. Zwischen den Schichten wirken keine chemischen Bindungskräfte 1. Art mehr, sondern nur noch die vergleichsweise schwachen van-der-Waals-Kräfte. Entsprechend ist in dieser Richtung eine Leitfähigkeitsreduzierung von  $10^4$  zu verzeichnen.

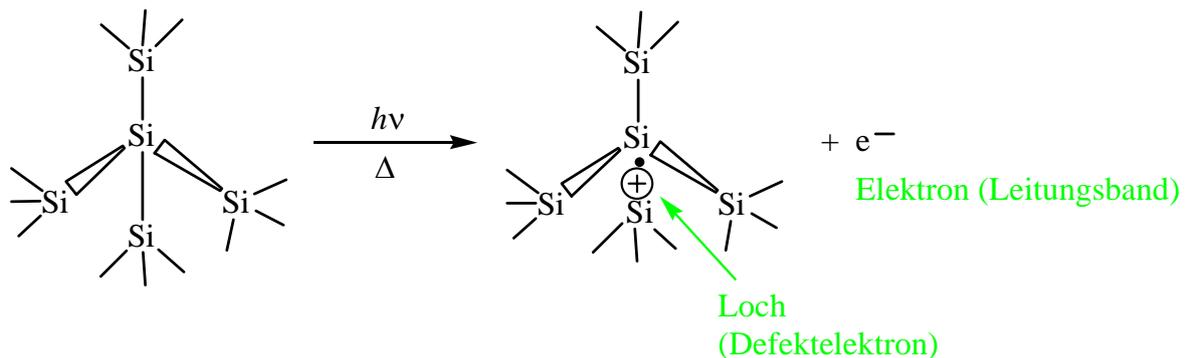
Während die Graphitstruktur bei den Elementen singulär darsteht, ist die Diamantstruktur auch bei anderen Elementen der 4. Hauptgruppe zu finden.

Struktur	D(M-M)	elektr. Leitvermögen	Polymorphe Formen
C-C (Diamant)	356 kJ mol <sup>-1</sup>	Isolator	Graphit, Fullerene
Si (Diamant)	226 kJ mol <sup>-1</sup>	Halbleiter	
Ge (Diamant)	188 kJ mol <sup>-1</sup>	Halbleiter	
Sn (grau) Diamant	151 kJ mol <sup>-1</sup>	Halbleiter $\Rightarrow$ Metall	weißes Zinn (tetragonal) (4+2-Koordination)
Pb		Metall	Pb (kubisch-flächenzentriertes Gitter)

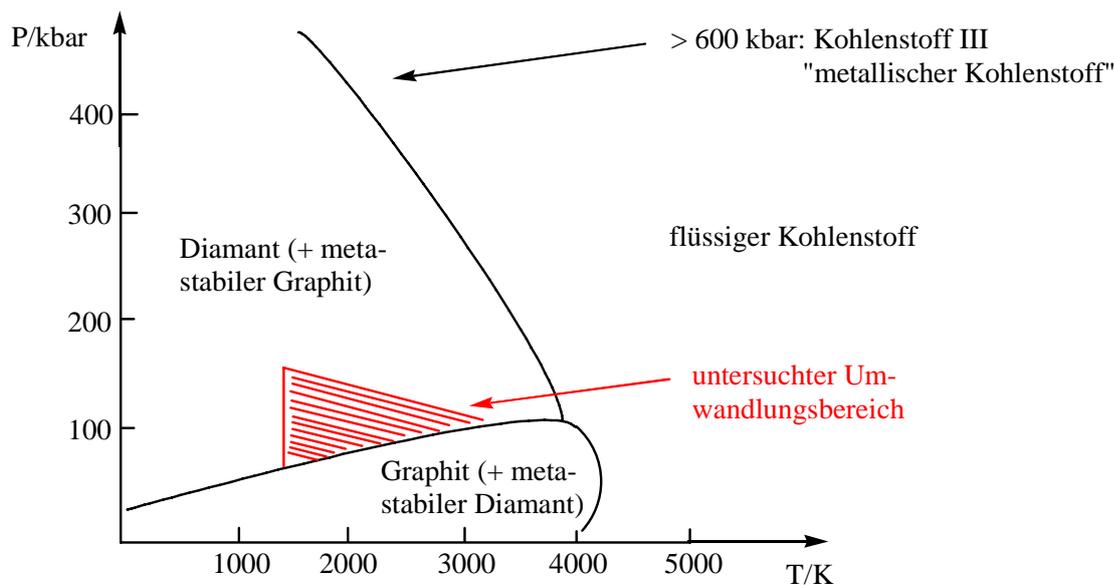


Elektron im Leitungsband + Loch im Valenzband  
 (Defektelektron)  $\implies$  Exziton

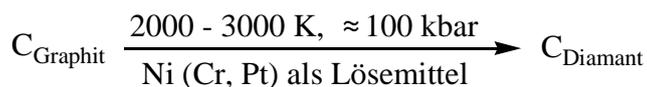
Die Eigenhalbleitereigenschaften des Siliciums und Germaniums beruhen auf ihren gegenüber Kohlenstoff stark reduzierten Bindungsenergien, die folgende stark vereinfachte Elektronenanregung möglich machen:



Kehren wir nun wieder zu der schon angedeuteten Umwandlung Graphit/Diamant zurück, so ist zu erkennen, dass primär durch Druck der große „Bindungsabstand“ zwischen den Schichten überwunden und eine Erhöhung der Koordinationszahl von 3 auf 4 bewirkt werden muss. Dazu das Zustandsbild des Kohlenstoffs, soweit es bisher untersucht wurde.



Nach thermodynamischen Gesichtspunkten vollzieht sich die Umwandlung bei hohen Drücken und niederen Temperaturen, wobei allerdings zur Zuführung der notwendigen Aktivierungsenergien Temperaturen  $> 1500$  K erforderlich werden.  
 Technisch (General Electric)



Graphit ist in geschmolzenen Metallen besser löslich als Diamant, der somit ausgeschieden wird.

Die Übergangsmetallkatalyse funktioniert über die Bildung von Metallcarbiden, die wie das  $\text{Ni}_4\text{C}$  schon eine präformierte Diamantstruktur besitzen und damit in Art einer Transportreaktion durch den festen Zustand den angestrebten Übergang von Graphit in Diamant erleichtern.

Förderung an Diamant: 24 t, davon 10% Schmuckqualität

Industriediamanten\*: 200 t (1 Karat (0.20 g) kostet nur noch etwa 1 \$)

Die Druckerhöhung äußert sich als allgemeines Prinzip in einer Erhöhung der Koordinationszahl.

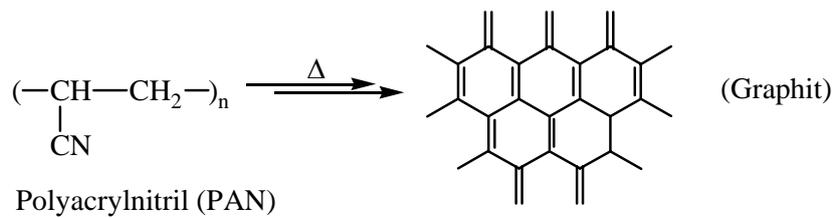
\*Inzwischen ist es auch gelungen, Diamanten bis 1,5 Karat in Schmuckqualität herzustellen.  
 Bedingungen: 58 kbar, 1600 °C, 3,5 Tage (Rekord: 14 Karat).

### Diamantabscheidung aus der Gasphase (CVD)

Eine neue Technik, um Oberflächen mit dünnen Diamantschichten zu überdecken und damit außerordentlich resistent zu machen, besteht in der Diamantabscheidung aus der Gasphase durch Chemical Vapor Deposition (CVD).

Wasserstoff ( $\text{H}_2$ ) wird beispielsweise durch sehr hohe Temperaturen in H-Atome gespalten und bei vermindertem Druck mit Methan zusammengebracht. Dieses Methan wird stufenweise durch C-H-Bindungsbruch in Kohlenstoff überführt, der dann bei ca. 800 °C als Diamant auf einer Substratoberfläche abgeschieden wird.





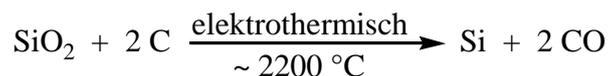
Kohlenstofffasern sind außerordentlich zukunftssträchtige Werkstoffe für Sportartikel, Luftfahrt, Automobilbau (Formel 1). Verbrauch:  $> 12 \cdot 10^3 \text{ t a}^{-1}$ . Preise derzeit je nach Qualität von 15 bis 610 Euro/kg, sollten jedoch in Zukunft fallen.

### Silicium



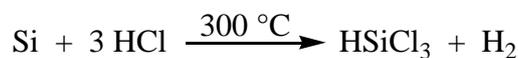
Hauptsächlich hergestellt wird Ferrosilicium ( $> 90\% \text{ Si}$ ) etwa zur Deoxygenierung von Stahl, für Legierungen Al/Si usw.  $\sim 4 \cdot 10^6 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$  (Silicone).

Das für die Halbleitertechnik wichtige Reinstsilicium (ca.  $20 \cdot 10^3 \text{ t a}^{-1}$ ) wird auf folgendem Weg erhalten (gilt ebenso für Ferrosilicium im ersten Schritt).

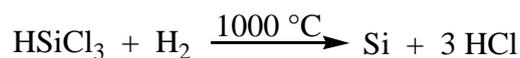


Herstellung in Ländern, die über billigen Strom aus Wasserkraft verfügen.

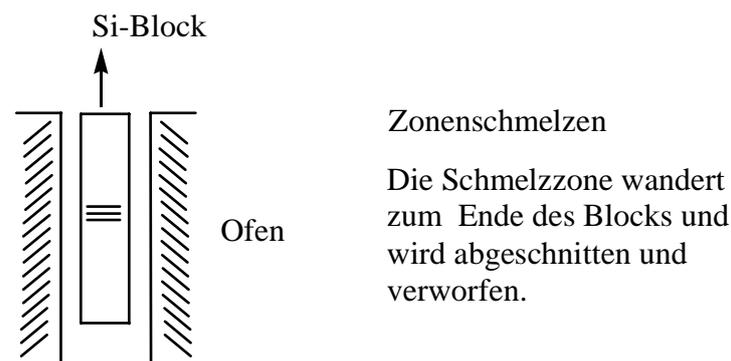
### Reinigungsschritte:



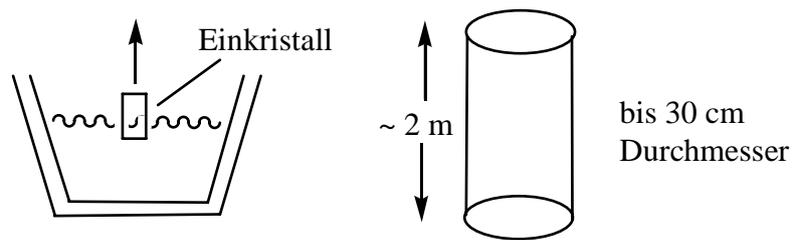
Trichlorsilan,  $K_p = 33 \text{ }^\circ\text{C}$ , kann leicht durch Destillation von Fremdbestandteilen abgetrennt werden.



An die Destillation und die Rückgewinnung des nunmehr schon sehr reinen Siliciums schließt sich das Zonenschmelzen oder, inzwischen dominierend, das Czochralski-Verfahren an. Dieses geht von der einfachen Überlegung aus, dass sich Verunreinigungen bevorzugt in der Schmelze lösen. (Czochralskis schöpferischer Fehlgriff, s. *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5862 – 5877.)



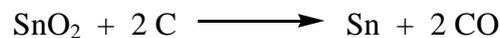
Reinstsilicium nach dem **Czochralski-Verfahren** (95% der Herstellung)



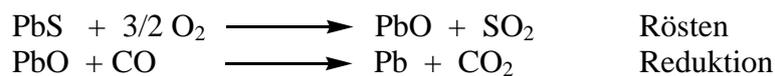
Schneiden liefert Wafer. Das Silicium ist nicht ganz so rein wie beim Zonenschmelz-Verfahren, dafür können große Wafer (Scheiben) gewonnen werden.

*Germanium*: Nebenprodukt bei der Zink- und Kupfergewinnung. Nur ca.  $80 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$

*Zinn*: Gewinnung aus Zinnstein (Cassiterit) unter schwach reduzierenden Bedingungen, um eine Mitreduktion der fast immer vorhandenen Eisenoxide zu verhindern. Ca.  $230 \cdot 10^3 \text{ t} \cdot \text{a}^{-1}$



*Blei*: Gewinnung meist über das Röstreduktionsverfahren von Galenit (Bleiglanz)



Die Reduktion erfolgt analog der Gewinnung von Eisen im Hochofen (Schachtofen).

Erzeugung:  $5 \cdot 10^6 \text{ t a}^{-1}$

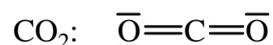
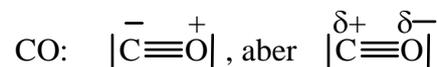
Verwendung: Einsatz als korrosionsfestes Metall, Bleiakumulatoren u.a.

### Anorganische Chemie des Kohlenstoffs

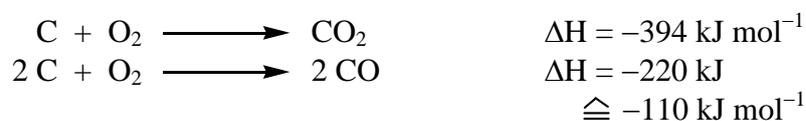
Heute kennt man mehr als 25 Millionen chemische Verbindungen, die überwiegend der Organischen Chemie zuzurechnen sind. Hier sollen nur die Systeme C/O, C/N und Metall/C betrachtet werden. Die zahlreichen Organometallverbindungen werden vornehmlich in den Fortgeschrittenen-Vorlesungen behandelt.

#### System C/O

Von den binären Kohlenstoffoxiden sollen hier nur die stabilen Moleküle CO und CO<sub>2</sub> behandelt werden, die weltweit in der Diskussion sind.



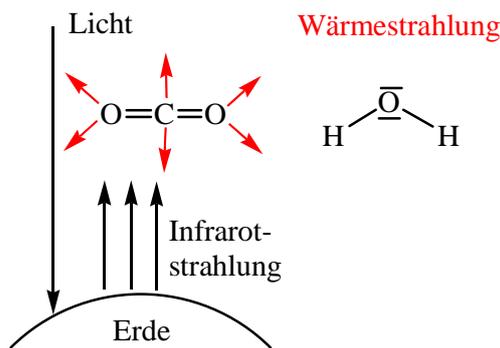
#### Bildungsweisen:



Beide Reaktionen verlaufen exotherm. Da jedoch die Bildung von CO<sub>2</sub> sehr viel stärker exotherm verläuft, wird dieses Molekül bei tieferen, CO dagegen bei höheren Temperaturen gebildet.

### Treibhauseffekt

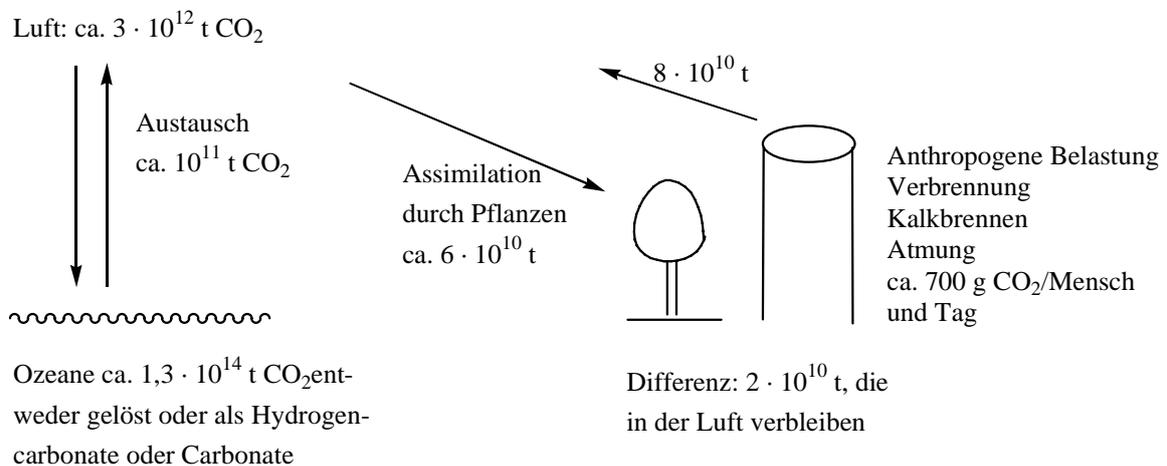
Kohlendioxid ist in den letzten Jahren Gegenstand heftiger Kontroversen, da die durch Verbrennung fossiler Brennstoffe verursachte Erhöhung der CO<sub>2</sub>-Konzentration in der Luft zu einer globalen Erwärmung führen könnte. Allerdings ohne den Treibhauseffekt gäbe es kein Leben auf der Erde – zumindest in der uns bekannten Form - da hierdurch die durchschnittliche Temperatur von -18 °C auf +15 °C angehoben wird. Verursacht wird der natürliche Treibhauseffekt durch Spurengase (IR-aktiv) wie Wasser (2/3), CO<sub>2</sub> (1/4) und weitere Gase wie CH<sub>4</sub> (2%), N<sub>2</sub>O ...



Das einfallende Licht wird an der Erdoberfläche fast völlig absorbiert und meist als langwellige Infrarotstrahlung wieder abgegeben. Moleküle wie CO<sub>2</sub> oder H<sub>2</sub>O werden durch die IR-Strahlung angeregt und geben die aufgenommene Energie als ungerichtete Wärmestrahlung wieder ab.

Die Frage lautet, ob durch die Verbrennung großer Mengen fossiler Brennstoffe die CO<sub>2</sub>-Menge so erhöht wird, dass dieses natürliche Gleichgewicht gestört wird.

### Bilanzen



Dadurch Erhöhung des CO<sub>2</sub>-Anteils in der Luft um jährlich 0,5 bis 1,5 ppm.

### CO<sub>2</sub>-Gehalte der Luft

1850: 0,029 Vol.%

1985: 0,033 Vol.%

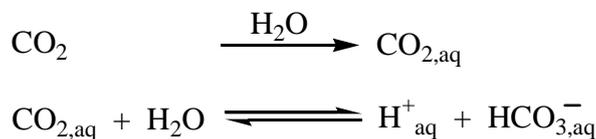
2050: 0,07 Vol.% (geschätzt)

CO<sub>2</sub> ist nicht eigentlich toxisch, aber bei 10% Anteil und Dauerbelastung können Krämpfe etc. eintreten.

**Allerdings betrug der CO<sub>2</sub>-Gehalt vor der Eiszeit auch bereits 0,035%.** Ganz neue Studien zeigen (Science 2005, noch unveröffentlicht), dass vor 45 – 25 Millionen Jahren der CO<sub>2</sub>-Gehalt 0,15 bis 0,1 % betragen hat.

Wichtig ist das Verhalten der Kohlenstoffoxide im Wasser. Während sich CO kaum in Wasser oder auch Basen löst, ist CO<sub>2</sub> in beiden Solventien gut löslich. Man betrachte etwa die Pufferwirkung der Ozeane beim CO<sub>2</sub>-Kreislauf oder auch die (veraltete) Entfernung von CO<sub>2</sub> aus Wasserstoff durch Druckwasserwäsche.

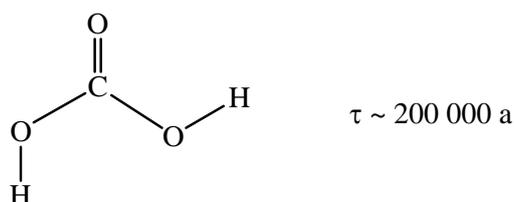
Im Wasser liegt der überwiegende Teil des CO<sub>2</sub> physikalisch gelöst als Hydrat vor (ca. 98%). Nur ein geringer Teil reagiert unter Bildung von HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> und H<sub>3</sub>O<sup>+</sup>.



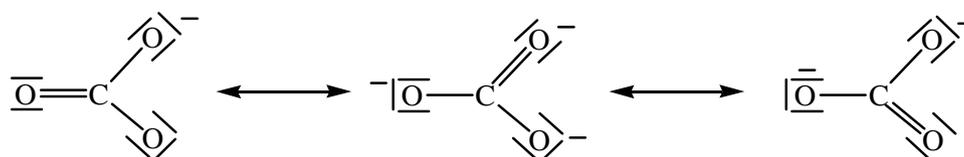
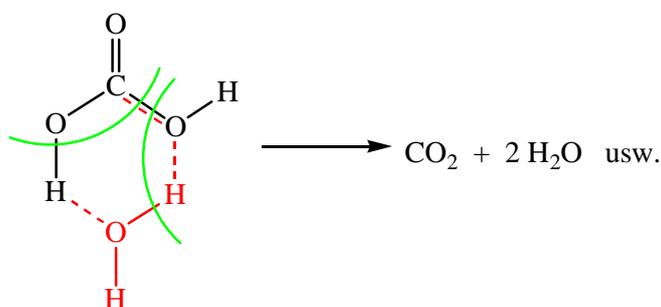
### Versuch: Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + CO<sub>2,fest</sub> zugeben, Indikatorumschlag

Kohlensäure, H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, wird unter diesen Bedingungen nicht gebildet. Freie Kohlensäure soll nach landläufiger Meinung instabil gegenüber dem Zerfall in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O sein.

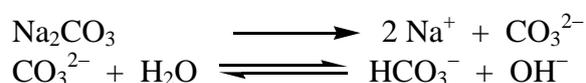
Deshalb überraschte eine 2000 erschienene Arbeit (*Angew. Chem.* **2000**, 112, 920), in der durch MS/MS-Methoden und Rechnungen nachgewiesen wurde, dass reine Kohlensäure sehr wohl stabil ist.



Allerdings reichen Spuren an Wasser aus, den Zerfall um den Faktor  $50 \cdot 10^9$  zu beschleunigen.



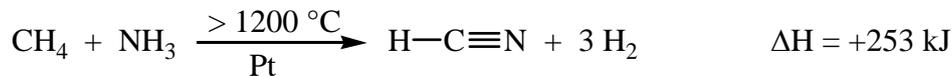
In wässriger Lösung unterliegen Carbonate der Hydrolyse, wobei die gebildeten OH<sup>-</sup>-Ionen eine schwach basische Reaktion ergeben.



### System C/N

Aus diesem Bereich ist vornehmlich Blausäure von Interesse, die auf vielen Sektoren der organischen und pharmazeutischen Synthese eingesetzt wird.

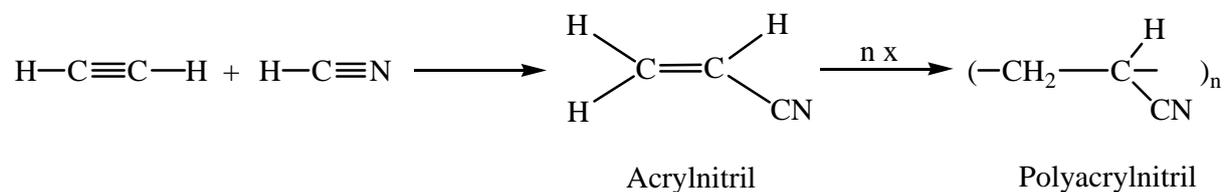
Herstellungsverfahren: Degussa-BMA-Verfahren (Blausäure, Methan, Ammoniak)



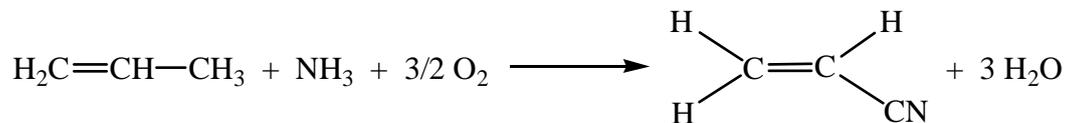
Variante hierzu:



Ein Großteil der Blausäure wurde früher für die Acrylnitrilherstellung benötigt:



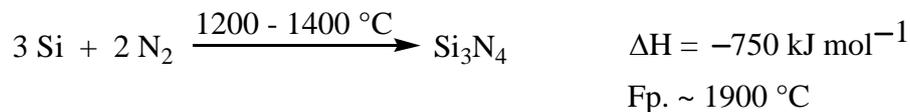
Acrylnitril wird heute vornehmlich (95% der Welterzeugung) aus dem petrochemisch gewonnenen Propylen gebildet:



### Siliciumnitrid $\text{Si}_3\text{N}_4$

Ebenso wie Siliciumcarbid ist Siliciumnitrid ein verschleißfester Werkstoff der bei hochbeanspruchten Teilen im Maschinenbau, Turbinenbau, chemischen Apparaturen, Motorenbau eingesetzt werden kann oder wird.

Herstellung (Nitridierung von Silicium):



Alternativ



### Aufbau

Dichteste Packung von Stickstoffatomen, 3/8 aller Tetraederlücken durch Silicium besetzt.

Unfall bei der Wacker-Chemie, bei der versucht wurde, einen Siliciumbrand mit  $\text{N}_2$  zu ersticken.

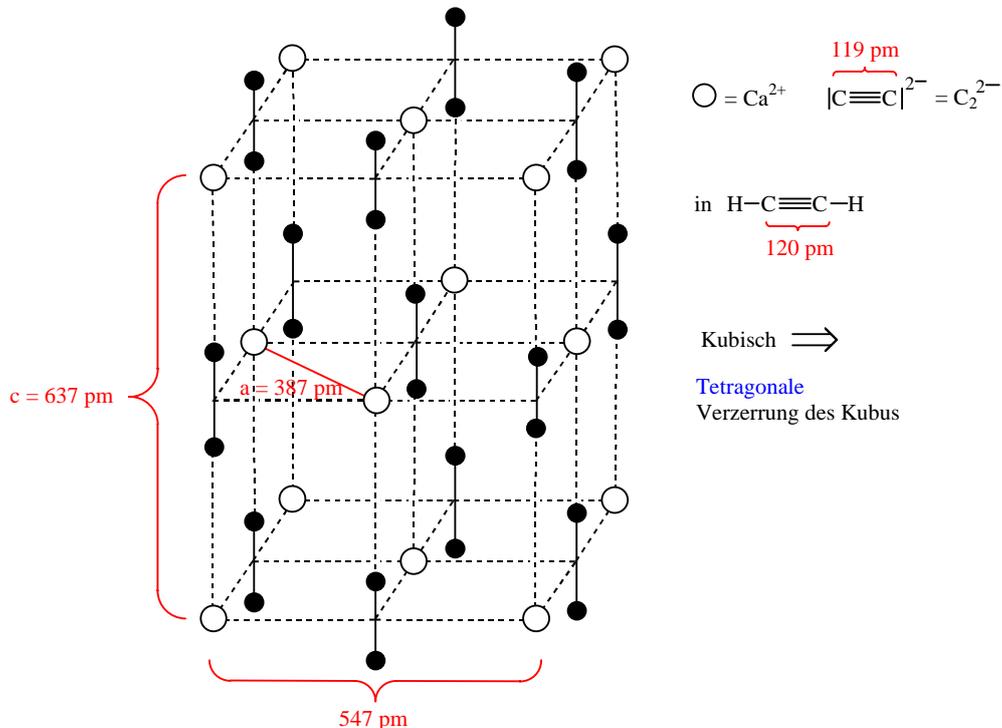
### System Metall/C

In dem Bereich der Metallcarbide fallen sowohl salzartig aufgebaute Festkörper als auch kovalent strukturierte Verbindungen aus dem Festkörperbereich.

### Salzartige Carbide

Das wohl am besten bekannte Beispiel aus dieser Kategorie ist das Calciumcarbid,  $\text{CaC}_2$ , das aus  $\text{Ca}^{2+}$  und den Acetylidionen  $\text{C}_2^{2-}$  aufgebaut ist.

Seine Kristallstruktur lässt sich von der des Kochsalzes ableiten, wobei wegen des größeren Platzbedarfs der in der c-Achse orientierten  $\text{C}_2$ -Hanteln eine Verlängerung dieser Koordinate resultiert:



Der chemische Nachweis für das Vorliegen von  $\text{C}_2^{2-}$ -Einheiten leitet sich beispielsweise aus der Hydrolyse ab:



### Kovalente Carbide

Andere Carbide liefern dagegen Methan bei der Hydrolyse:



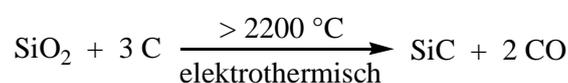
Das spricht wie auch die röntgenographische Untersuchung für das Vorliegen diskreter Kohlenstoffatome,  $d(\text{C}\cdots\text{C}) = 316 \text{ pm}$ .

Weitere Möglichkeiten sollen hier nicht diskutiert werden.

### Siliciumcarbid

Ein Paradebeispiel für kovalent gebundene Carbide ist Siliciumcarbid, das heute bei der Gewinnung neuer Materialien eine große Rolle spielt.

### Herstellung:



Hochtemperatur-Reaktion

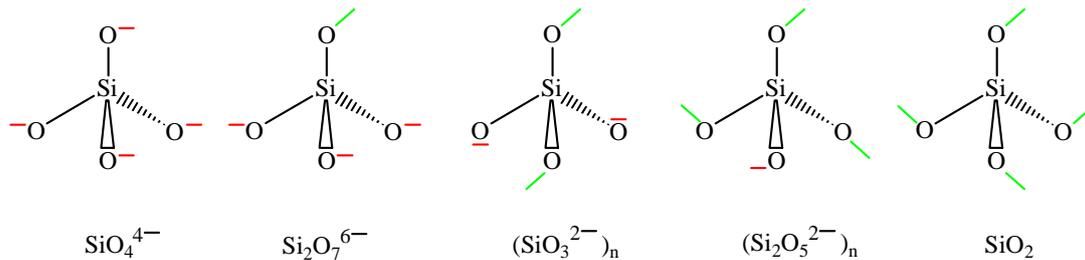
Verwendung: Keramikmaterial, Schleifmittel etc.. Keramikbremsen im Porsche 911 GT3:  
Preis: 7.830 €(SiC mit Kohlenstoff-Fasern verstärkt)

Struktur: Diamant- oder Zinkblende-Struktur

Reinstes SiC ist farblos, reines, technisches Produkt grün, sonst durch Einlagerung von überschüssigem Kohlenstoff grün bis schwarz.

### System Si/O

Silikate in ihren verschiedenen Erscheinungsformen machen 90% der Erdoberfläche aus. Basis für alle Silikate ist das SiO<sub>4</sub>-Tetraeder, das in unterschiedlicher Weise mit anderen SiO<sub>4</sub>-Tetraedern verknüpft werden kann.



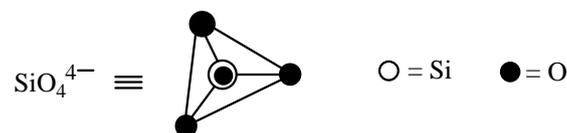
Einen einfachen Fall demonstrieren die Orthosilikate, bei denen keine Verknüpfung mit anderen Tetraedern auftritt. Die Vielfalt der natürlichen Silikate resultiert aus der möglichen Verknüpfung von SiO<sub>4</sub>-Tetraedern über ein, zwei, drei und schließlich alle vier Sauerstoffatome, wobei im letztgenannten Fall die polymorphen Formen von SiO<sub>2</sub> vorliegen. Eine weitere Variation ergibt sich durch die teilweise Substitution von Si-Atomen durch Al-Atome (Alumosilikate) und durch das Vorliegen unterschiedlicher Kationen zur Ladungskompensation.

**Versuch:** Chemischer Garten. Metallhalogenide im Wasserglas.  
Wasserglas aus SiO<sub>2</sub> + z.B. Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> kann enthalten:  
Inselstrukturen Na<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>, Kettensilikate Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>,  
Schichtsilikate Na<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> usw.

### a) Inselstrukturen

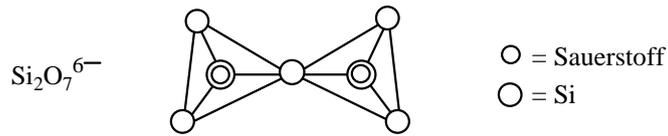
Die Inselstrukturen lassen sich in drei Gruppen einteilen, denen das Vorliegen molekularer Anionen gemeinsam ist.

1. *Orthosilikate*: Inselstrukturen im engeren Sinne mit konkreten SiO<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Ionen. Beispiele:

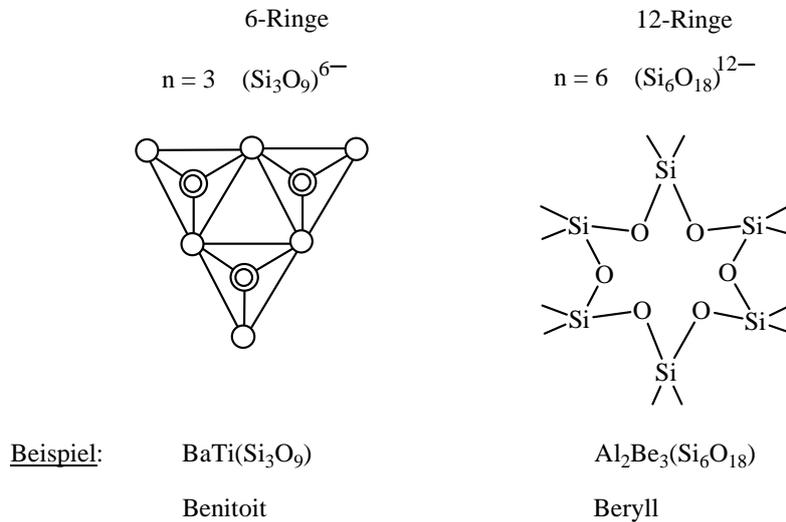


Be <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Phenakit	CoN des Metalls (durch O) : 4
Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Olivin	CoN des Metalls (durch O) : 6
ZrSiO <sub>4</sub>	Zirkonit	CoN des Metalls (durch O) : 8

2. *Gruppensilikate*: Besonders die Disilikate mit zwei über eine Ecke verknüpften Tetraedern:  
Sc<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>      Thortveitit mit den Ionen



3. *Ringsilikate*: Ringförmig gebaute molekulare Anionen der Metakieselsäure  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$ . Vornehmlich treten zwei Typen auf:



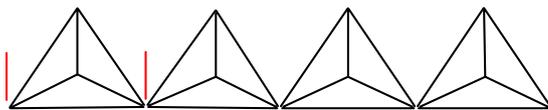
Viele Variationsmöglichkeiten.

### b) Kettenstrukturen

Hier sind die  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ -Tetraeder zu unendlich langen Ketten der Formel  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  verbunden, wobei diese Ketten im Kristall parallel zueinander angeordnet sind.

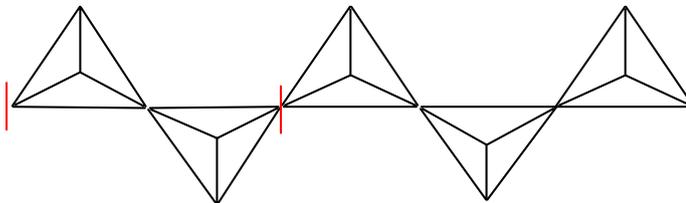
Die Verknüpfung der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Einheiten zu Ketten kann auf verschiedene Weisen erfolgen, beispielsweise:

#### Identitätsperiode

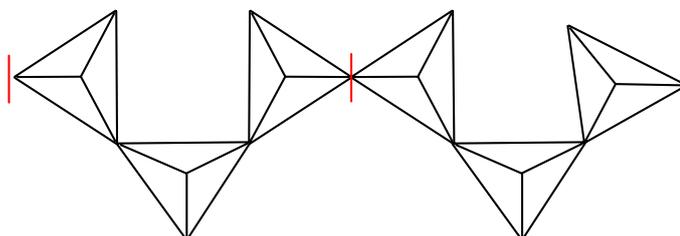


Einer-einfachkette bei Silikaten sehr selten, aber  $\text{K}_2\text{CuCl}_3$

je zwei SiOSi-Bindungen



Zweier-einfachkette  
*Pyroxene*, z.B. Diopsid,  
 $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$  u.v.a.

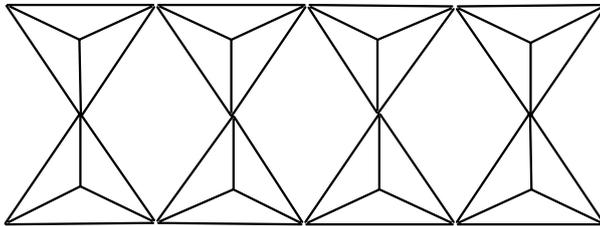


Dreier-einfachkette, z.B.  
 $\text{CaSiO}_3$  (Wollastonit)

Mitentscheidend für diese Anordnungsmöglichkeiten sind die zur Ladungskompensation notwendigen verschiedenen Kationen.

Durch weitere Verknüpfung der drei angeführten Einfachketten resultieren **Doppelketten**, von denen zwei hier angeführt sein sollen:

3 SiOSi-Bindungen je Tetraeder



$\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ -Kette, z.B. in *Sillimanit*:  $\text{Al}(\text{AlSiO}_5)$ , einem wichtigen Bestandteil des Porzellans.

Hier muss kurz auf eine wichtige Nomenklaturfrage hingewiesen werden, die sich aus dem Beispiel des Sillimanits ergibt:

### Aluminium-Silikate und Alumosilikate

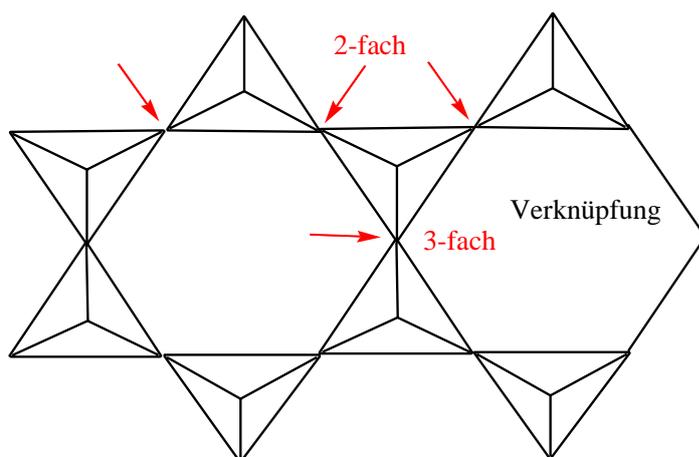
Bei den Alumosilikaten ist das Aluminium in das Koordinationsgitter der Silikatanionen eingebaut, da es – wie auch das Siliciumtetraederförmig vom Sauerstoffatom koordiniert werden kann.



Bei den Aluminiumsilikaten ( $\text{CoN} = 6$ ) dient das Aluminium<sup>3+</sup> genau wie andere Kationen, z.B.  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$  usw, zur Ladungskompensation des negativ geladenen Silikatgerüsts.

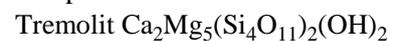
Der oben angeführte Sillimanit zeigt beide Arten der Einlagerung des Aluminiums in das Silikatgitter an; einmal enthält er  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Einheiten, die über drei Ecken verknüpft in das Silikatpolyanion eingebaut sind, zum anderen enthält es als Kationen  $\text{Al}^{3+}$ -Ionen. Es ist demnach ein Aluminium-alumosilikat.

Als weitere Doppelkette sei hier die durch Verbindung zweier Pyroxenkette resultierende Zweierkette angeführt:



Amphibole mit dem Anion  $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{6n-}$

Beispiel:

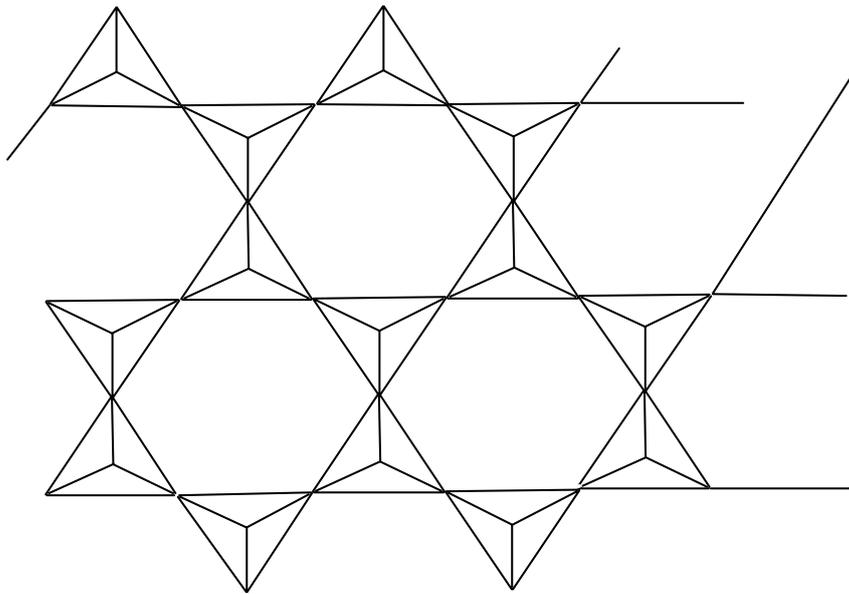


Asbest

Abwechselnd zwei- und dreifach Eckenverknüpft

### c) Ebene Netzstrukturen

Werden nicht nur zwei, sondern praktisch unendlich viele Pyroxenkette miteinander verknüpft, so entstehen ebene Netzwerke oder Schichtstrukturen der Zusammensetzung  $[\text{Si}_2\text{O}_5]_n^{2n-}$ .



Ausschnitt aus einer Schicht eines ebenen Netzwerkes

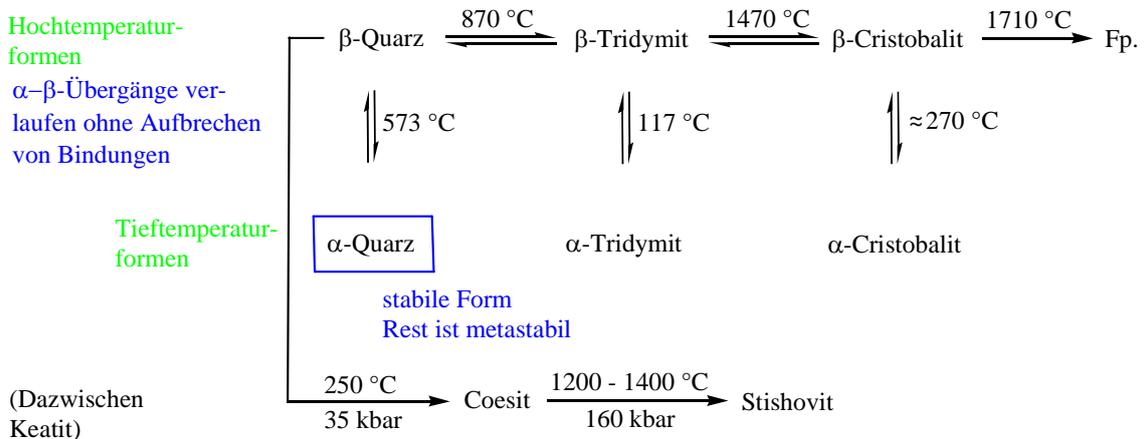
Die Spitzen der  $\text{SiO}_4^{4-}$ -Tetraeder weisen dabei ausschließlich nach einer Seite. Auch hier ist der Einbau von  $\text{AlO}_4^{5-}$ -Gruppen möglich, so dass sich die Variationsbreite erheblich erhöht. In die Gruppe der ebenen Netzstrukturen fallen eine Reihe wichtiger Mineralien, z.B.

Talk-Pyrophyllit-Gruppe	(Mg-Silikate)
Kaolin-Gruppe	(Al-Silikate)
Glimmer-Gruppe	(Ca,Al-Silikate)
Montmorillonit-Gruppe	(Mg,Al-Silikate)

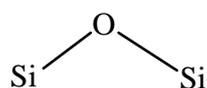
#### d) Raumnetzstrukturen

Verwendung von Quarz: siehe Baustoffe, SiC, Si usw. Gewinnung. Schwingquarze für Ultraschnellmessungen (Nutzung der Piezoelektrizität, die bei Anlegung einer Scherspannung auftritt).

Werden die  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder über alle Ecken miteinander verknüpft, so entstehen Raumnetzstrukturen, die sich als binäre Verbindungen in den verschiedenen polymorphen Formen des  $\text{SiO}_2$  wiederfinden.



#### Strukturmodell des $\beta$ -Cristobalit vorführen



Winkel etwa  $140 - 150^\circ$ ;  
 Grenzfall:  $180^\circ$  ( $\beta$ -Tridymit)

Interessant sind die Hochdruckformen des  $\text{SiO}_2$ , die zunächst synthetisch dargestellt (1953/1962) und später auch in Meteorokratern gefunden wurden. Der Stishovit fällt aus der Strukturchemie des  $\text{SiO}_2$  insofern heraus, als bei ihm die Rutilform mit den Koordinationszahlen 6 und 3 vorliegt.

Neben den Formen des reinen Siliciumdioxids existiert eine Fülle von Mineralien, in denen ein Teil des Siliciums durch Aluminium ersetzt ist. Die damit auftretenden negativen Ladungen werden in den natürlichen Mineralien durch einen entsprechenden Anteil an Alkalimetallkationen, die in die vorhandenen Hohlräume eingelagert sind, kompensiert.

Typen: Feldspate, z.B.  $\text{K}[\text{AlSi}_3\text{O}_8]$  Orthoklas

Zeolithe, z.B.  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_8] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  Natrolith

Zeolithe haben inzwischen eine breite Anwendungsmöglichkeit als Phosphat-Ersatz in Waschmitteln als auch in der Petrolchemie.

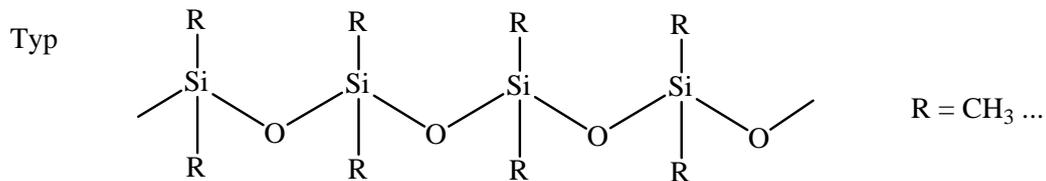
Zeolith A (in jedem Waschmittel) zur Wasserenthärtung:  $\text{Na}_2[\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{12}] \cdot n \text{H}_2\text{O}$ .

Dieser hat nicht nur Öffnungen, die für  $\text{Ca}^{2+}$ - und  $\text{Mg}^{2+}$ -Ionen geeignet sind, sondern ist auch billig.

Molekularsiebe: Zeolithe sind auch beispielsweise für die Auftrennung von Paraffinen geeignet. Während die wenig sperrigen n-Paraffine gut in die Poren des Zeoliths eindringen, können dies die raumerfüllenden Iso- und Cycloparaffine nicht.

### Polysiloxane, Silicone

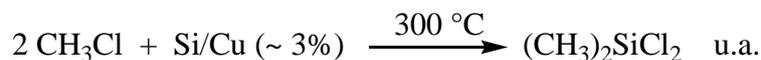
Diese Verbindungsklasse lässt sich aus dem  $\text{SiO}_2$ -Gitter ableiten, in dem ein Teil der zweibindigen Sauerstoffatome durch Alkyl- (meist  $\text{CH}_3$ ) oder, seltener, Arylgruppen ersetzt ist.



Das Polysiloxan-Gerüst verleiht den Siliconen ihre thermische Beständigkeit, während die Alkylgruppen für die Flexibilität sorgen.

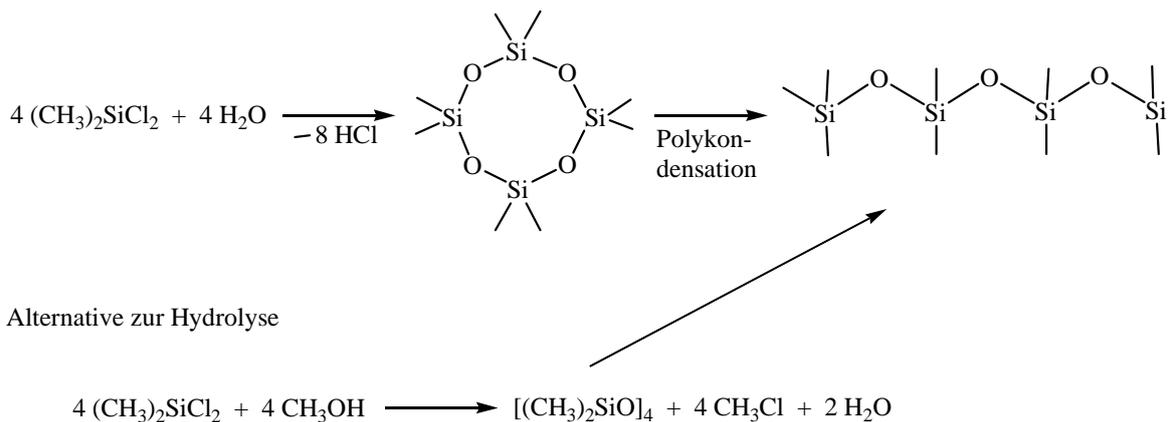
### Versuch: Springkitt

Die Herstellung der Silicone verläuft fast ausschließlich über die **Müller-Rochow-Synthese** aus Chlormethan und Silicium mit Kupfer als Promotor.



<u>Spektrum an</u>	$(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$	M	Kettenstopper
<u>Verbindungen:</u>	$(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$	D	Kettenbildner (überwiegendes Reaktionsprodukt)
	$\text{CH}_3\text{SiCl}_3$	T	Vernetzer

Durch Hydrolyse des Kettenbildners D entstehen zunächst Cyclooligosiloxane, die sich in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder auch Basen zu Ketten polymerisieren lassen.



**Produktion:** > 10<sup>6</sup> t im Wert von 8 · 10<sup>9</sup> € (bis 2007: 10<sup>10</sup> €)

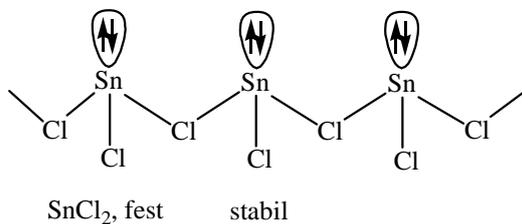
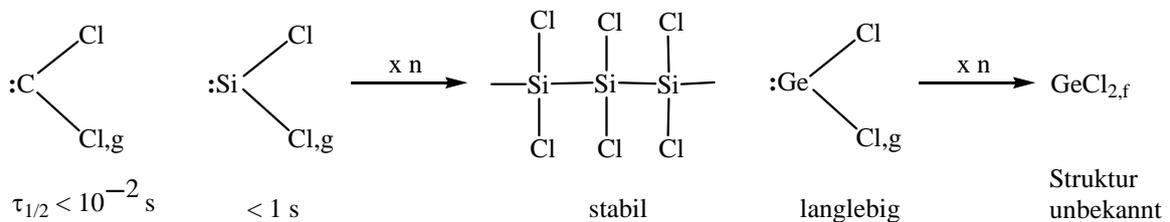
**Verwendung:** Abdichtungen, temperaturstabile Öle, Schmiermittel, Hydrophobierungsmittel, Heizbäder, Siliconkautschuk

### Verbindungen des Germaniums, Zinns und Bleis

Diese Elemente können sowohl in den Oxidationszahlen +2 als auch +4 auftreten. Während bei den leichteren Elementen die Z<sub>ox</sub> +4 meist bevorzugt ist, hebt sich dieses bei Blei aufgrund der relativistischen Kontraktion des 6s-Orbitals bei den anorganischen Verbindungen auf, beispielsweise

PbF <sub>4</sub>	PbCl <sub>4</sub> (instabil)	[PbBr <sub>4</sub> ]	[PbI <sub>4</sub> ] (unbekannt)
PbF <sub>2</sub>	PbCl <sub>2</sub>	PbBr <sub>2</sub>	PbI <sub>2</sub> (alle beständig)

### Beispiele für MCl<sub>2</sub>:



PbCl<sub>2</sub>: eigener Strukturtyp  
CoN = 9 : 4/5

Dreifach überdachtes trigonales Prisma  
mit 7 kurzen, 2 langen Bindungen

### Versuch: Lumineszenz von SnCl<sub>2</sub>

Die Reihe von kovalent strukturierten Polysilanen über das chlorverbrückte SnCl<sub>2</sub> zum ionischen PbCl<sub>2</sub> zeigt erneut die Änderung der Eigenschaften beim Übergang von den leichten zu den schweren Gruppenhomologen auf.

Ebenso wie die Beständigkeit der Z<sub>ox</sub> +2 in Richtung auf das Blei zunimmt, ist der Trend bei der Oxidationszahl +4 genau gegenläufig. So sind nur wenige Pb(+4)-Verbindungen bekannt und zwar nur die mit den extrem elektronegativen Elementen Fluor und Sauerstoff. Bereits PbCl<sub>4</sub> ist nur bei tiefen Temperaturen haltbar.

*Pb(+4)-Verbindungen:*

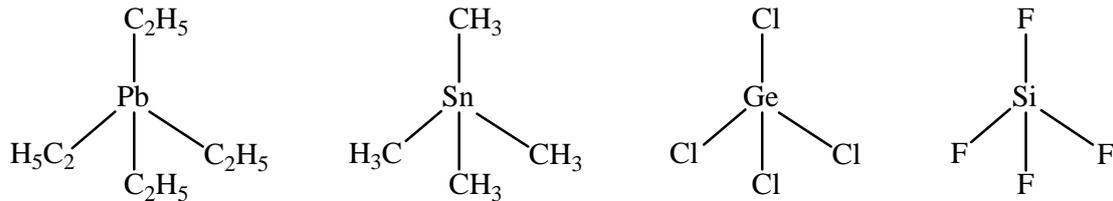
PbO<sub>2</sub>: (Rutil-Typ)

PbF<sub>4</sub>: komplizierte Struktur PbF<sub>6</sub> Schichten über vier equatoriale F-Atome verknüpft

Pb<sub>3</sub>O<sub>4</sub>: PbO<sub>6</sub>-Oktaeder-Schichten, die über pyramidal koordinierte Pb(II)-Atome verknüpft sind.

Die übrigen M(IV)-Verbindungen sind überwiegend kovalent aufgebaut:

Beispiele:

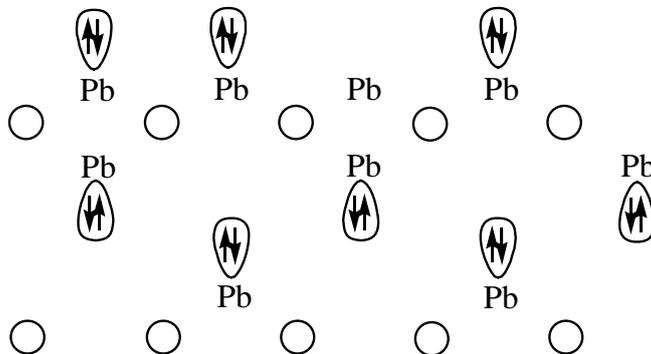


Komplizierter wird es bei den ionischen M(II)-Verbindungen, da diese jeweils noch ein freies Elektronenpaar am Metallatomzentrum aufweisen. Das Elektronenpaar kann sowohl sterisch aktiv als auch inaktiv sein.

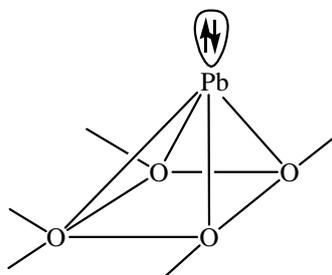
**Beispiele PbS, PbO**

PbS: NaCl-Struktur (CoN = 6), das freie Elektronenpaar am Blei ist sterisch inaktiv.

PbO: Schichtstruktur mit sterisch aktiven Elektronenpaaren.



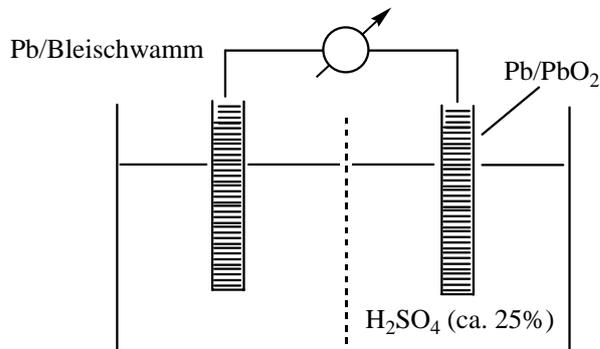
Quadratisch pyramidale Umgebung jedes Bleiatoms:



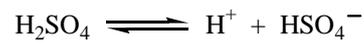
PbI<sub>2</sub>: ~ CdI<sub>2</sub>-Struktur

Von der hohen Oxidationskraft des PbO<sub>2</sub> macht der Bleiakкумулятор Gebrauch, der aufgrund der vorgesehenen Wiederaufladbarkeit zu den Sekundärzellen gehört.

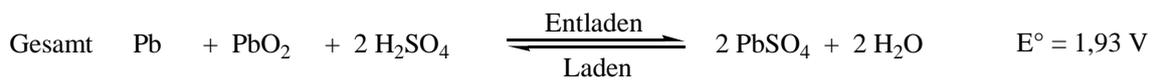
- Anode: Durchbrochene Bleiplatten mit Bleischlamm gefüllt  
Kathode: Durchbrochene Bleiplatten, gefüllt mit PbO<sub>2</sub>  
Diaphragma: Geschäumter Kunststoff  
Elektrolyt: wässrige Schwefelsäure (20 bis 30%)



Vorgänge:



Wegen der hohen Konzentration läuft die zweite Protolysestufe kaum noch ab.



- Versuch:** Bleibaum  
**Versuch:** Goldregen aus PbI<sub>2</sub>