

Chemie für Physiker – Anorganische Chemie

Chemie der Hauptgruppen-Elemente

Inhalt

- 1. Wasserstoff**
- 2. Edelgase**
- 3. Sauerstoff**
- 4. Wasser und Wasserstoffperoxid**
- 5. Halogene**
- 6. Chalkogene**
- 7. Stickstoffgruppe**
- 8. Kohlenstoffgruppe**
- 9. Borgruppe**
- 10. Erdalkalimetalle**
- 11. Alkalimetalle**

1. Wasserstoff

Gliederung

1.1 Isotope und physikalische Eigenschaften

1.2 Darstellung und Reaktivität

1.3 Technische Verwendung

1.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

1.5 Wasserstofftechnologie

1.1 Isotope und physikalische Eigenschaften

Wasserstoff ist das häufigste Element im Universum und der primäre Brennstoff der stellaren Energieerzeugung (und einer zukünftigen Energiewirtschaft?)

<u>Isotop</u>	<u>Rel. Häufigkeit</u>	<u>T_b [°C]</u>	<u>T_m (N₂O) [°C]</u>	<u>T_b (N₂O)</u>
H ₂	99.985%	-253.5	0.0	100.0
D ₂	0.015%	-249.2	3.8	101.4
T ₂	1·10 ⁻¹⁵ %	-248.0	4.5	101.5

Anreicherung
beim Verdampfen

D₂O/H₂O-Verhältnis → *Klimaanalyse von Eisbohrkernen*

- H₂ hat unter Normbedingungen eine sehr geringe Dichte von 0.0899 g/l (Luft: 1.30 g/l) ⇒ starker Auftrieb ⇒ Ballone/Zeppeline
- H₂ hat ein großes Diffusionsvermögen in vielen Materialien ⇒ Speicherung in Pd möglich



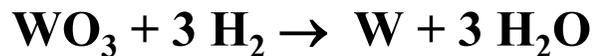
1.3 Technische Verwendung

Hydrierung, Reduktionsmittel, Treibstoff, Ammoniaksynthese, Energiespeicherung

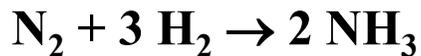
1. Hydrierung von C=C Bindungen \Rightarrow Härtung von Pflanzenölen (Margarine)



2. Reduktionsmittel \Rightarrow Synthese von Metallen



3. Ammoniaksynthese \Rightarrow Haber-Bosch Verfahren



4. Treibstoff für Raumfahrzeuge \Rightarrow Space Shuttle



5. Energiespeicherung \Rightarrow Wasserstofftechnologie



1.4 ^1H -NMR-Spektroskopie

In der NMR-Spektroskopie (engl.: Nuclear Magnetic Resonance) zur Aufklärung molekulare Strukturen untersucht man den Kernspin m_I des Protons

Prinzip

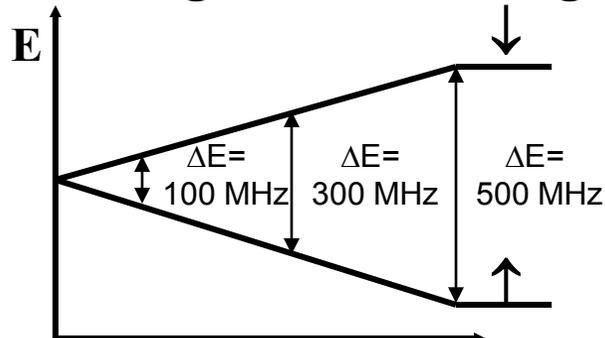
Das Proton bzw. der ^1H -Kern besitzt einen Eigendrehimpuls (Kernspin) wie das Elektron

$$\Rightarrow P = \sqrt{I(I+1)}\hbar \text{ mit } I = 1/2$$

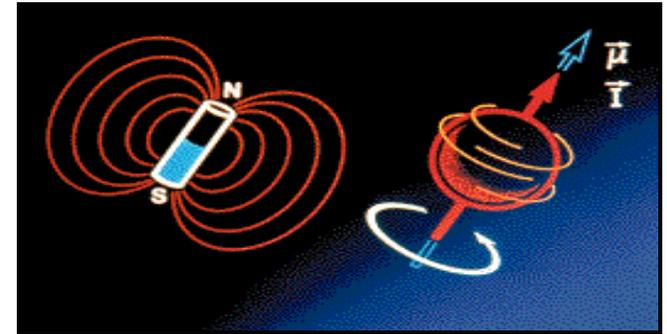
$$\Rightarrow 2 \text{ Zustände: } m_I = +1/2 \text{ und } m_I = -1/2$$

Ohne Magnetfeld \Rightarrow Gleiche Energie

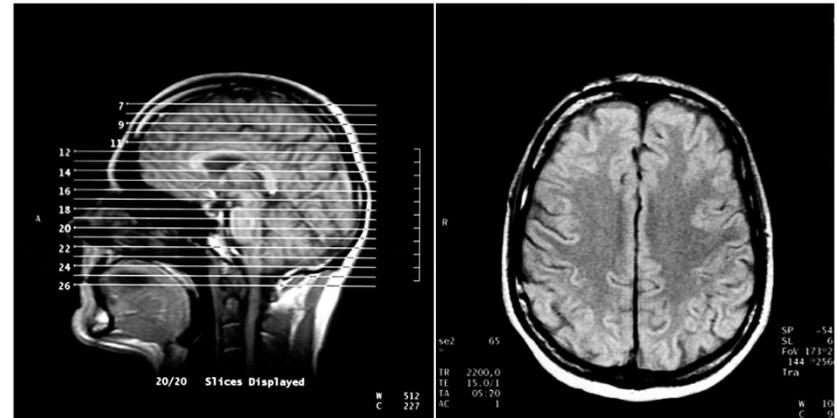
Mit Magnetfeld \Rightarrow Energiedifferenz ΔE



$$\Delta E = h\nu = \gamma \frac{h}{2\pi} B_0$$



Kernspin-Tomographie
(Relaxationszeit angeregter ^1H -Kerne)

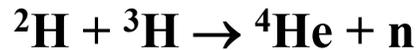


Magnetfeldstärke B_0 für $B_0 = 11.75$ Tesla tritt Resonanz bei $\nu = 500$ MHz (Radiowellen) auf

1.5 Wasserstofftechnologie

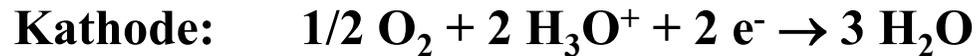
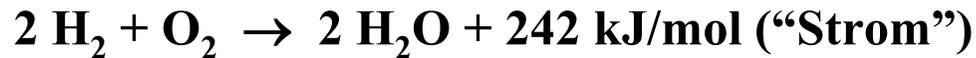
H₂ wird zum Schlüssel der zukünftigen Energieversorgung (sobald die fossilen Brennstoffe knapp werden)

- Kontrollierte Kernfusion in magnetisch gekapselten Plasmen (KFA Jülich, MPI Garching)**



⇒ **Zentrale Energieerzeugung**

- Brennstoffzellen**



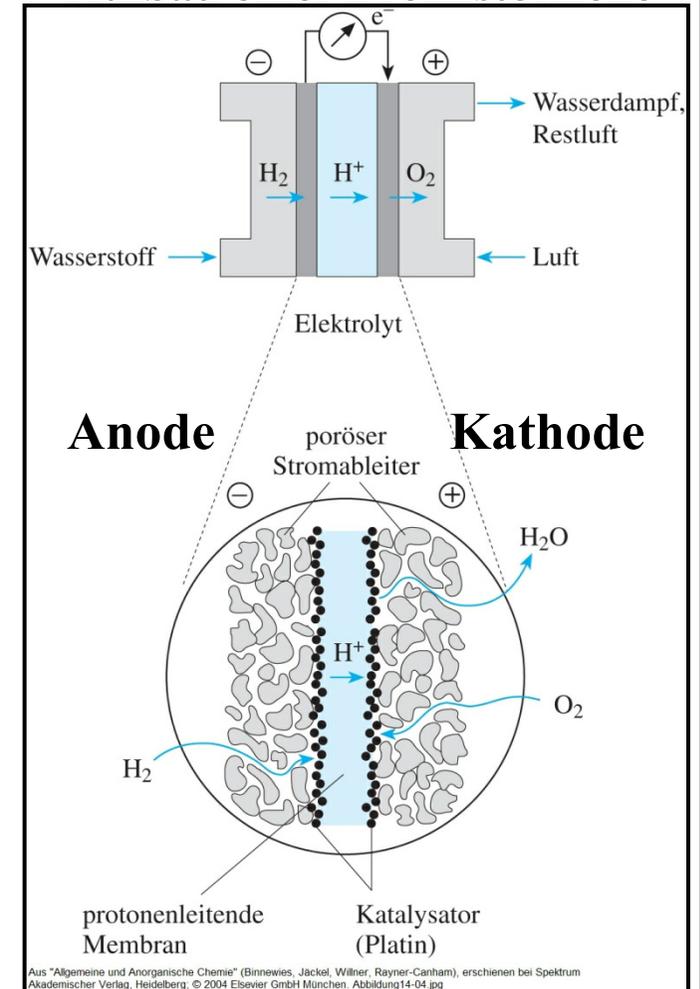
⇒ **Dezentrale Energieerzeugung + Elektro-KFZ**

H₂-Erzeugung: Elektrolyse (Solarzellen)

H₂-Transport: Pipelines, Tankschiffe

H₂-Speicherung: Flüssigtanks

Aufbau einer Brennstoffzelle



2. Edelgase

Gliederung

2.1 Ursprung und physikalische Eigenschaften

2.2 Gewinnung

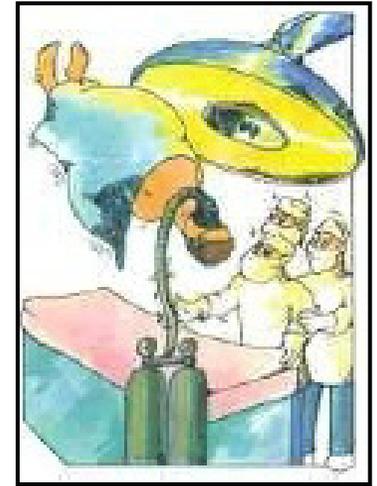
2.3 Edelgasverbindungen

2.4 Verwendung

2.1 Vorkommen und physikalische Eigenschaften

Edelgase sind inerte, farb-, geruch- und geschmacklose einatomige Gase, die in Sternen und in der Atmosphäre vorkommen

He	Helios (Sonne)	Kernfusion
Ne	Neos (neu)	Kernfusion
Ar	Argos (träge)	$^{40}\text{K} + e^- \text{ (K-Einfang)} \rightarrow ^{40}\text{Ar}$
Kr	Kryptos (verborgen)	$^{235}\text{U} \rightarrow ^{90}\text{Kr} + ^{144}\text{Ba} + n$
Xe	Xenos (fremd)	
Rn	Radius (Strahl)	$^{226}\text{Ra} \rightarrow ^{222}\text{Rn} + ^4\text{He}$



Edelgas	Elektronenkonfiguration	T_m [°C]	T_b [°C]	IE [eV]	[kJ/mol]	Vol-% in Luft
He	$1s^2$	-272	-269	24.6	2370	$5 \cdot 10^{-4}$
Ne	$[\text{He}]2s^2 2p^6$	-248	-246	21.6	2080	$2 \cdot 10^{-3}$
Ar	$[\text{Ne}]3s^2 3p^6$	-189	-186	15.8	1520	0.933!
Kr	$[\text{Ar}]3d^{10} 4s^2 4p^6$	-157	-153	14.0	1350	$1 \cdot 10^{-4}$
Xe	$[\text{Kr}]4d^{10} 5s^2 5p^6$	-112	-108	12.1	1170	$9 \cdot 10^{-6}$
Rn	$[\text{Xe}]4f^{14} 5d^{10} 6s^2 6p^6$	-71	-62	10.7	1040	$6 \cdot 10^{-18}$



2.2 Gewinnung

Aus Erdgas und Luft

He: aus Erdgas (bis zu 7 Vol-%! \Rightarrow radioaktiver Zerfall von U und Th im Erdinneren)

Rn: aus dem Zerfall von Ra-Salzen

Ne, Ar, Kr, Xe: Durch Fraktionierung verflüssigter Luft (Linde-Verfahren)

Vorgehen

1. Verflüssigung + Rektifikation

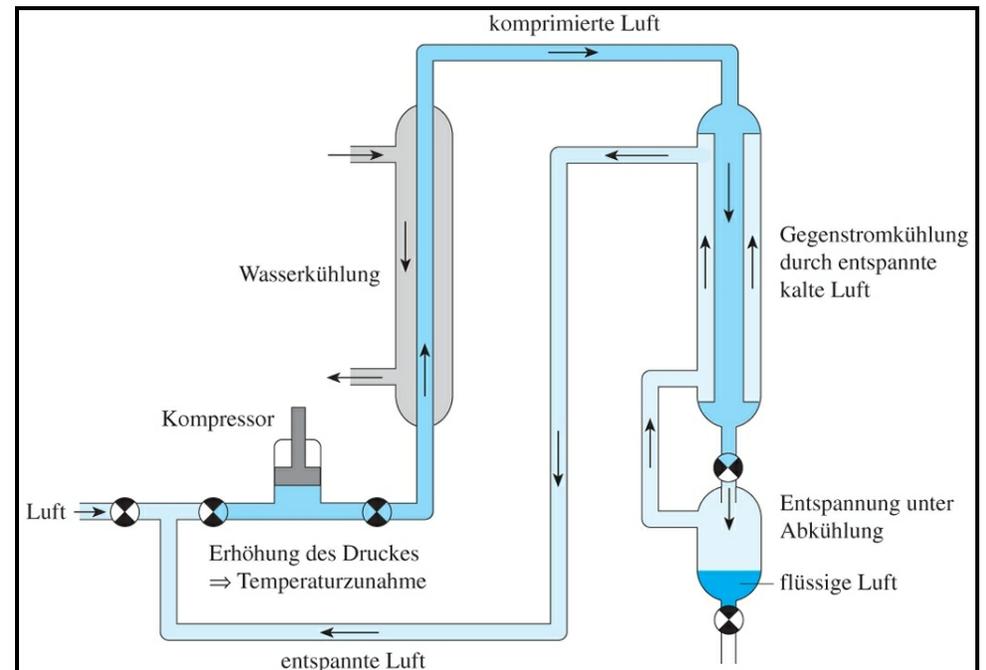
1. Fraktion: He/Ne/N₂

2. Fraktion: N₂/Ar

3. Fraktion: Ar/O₂

4. Fraktion: O₂/Kr/Xe

3. Entfernung von O₂ und N₂ durch chemische Methoden

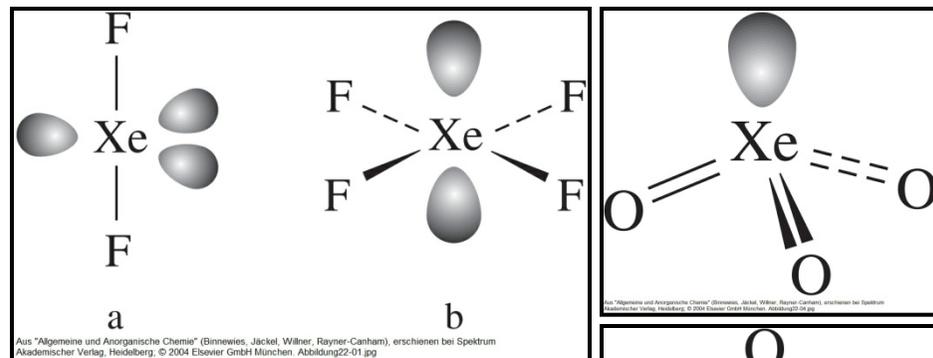
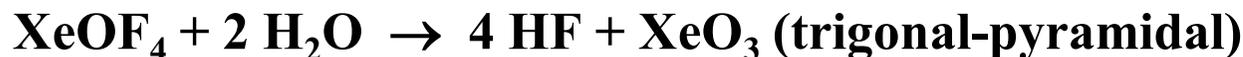


Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung08-06.jpg

2.3 Edelgasverbindungen

Das Dogma, dass Edelgase keine Verbindungen eingehen, gilt nicht für Kr, Xe und Rn (Neil Bartlett, Rudolf Hoppe 1962)

Die Ionisierungsenergie von Krypton und Xenon ist gering genug, dass Reaktion mit einem starken Oxidationsmittel (F_2) möglich ist



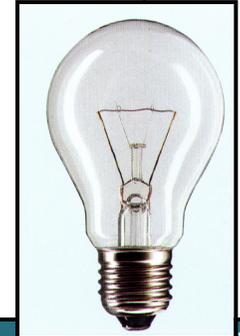
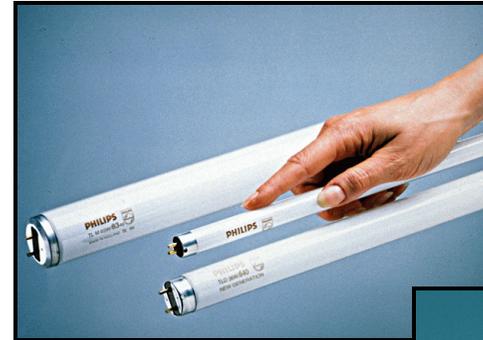
2.4 Verwendung

In Lichtquellen, Excimer-Laser, Ballone, Atemgas, als Schutzgas, Kühlmittel,

1. Lichtquellen

Ar, Kr, Xe in Glühlampen

Ar, Ne, Kr, Xe in Gasentladungslampen

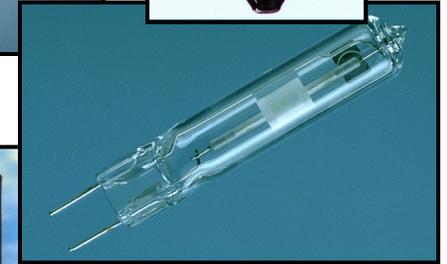


2. Excimer-Laser und Plasmabildschirme

$\text{Ar}_2^* \rightarrow 2 \text{Ar} + h\nu(126 \text{ nm})$

$\text{Kr}_2^* \rightarrow 2 \text{Kr} + h\nu(146 \text{ nm})$

$\text{Xe}_2^* \rightarrow 2 \text{Xe} + h\nu(172 \text{ nm})$



3. Füllung von Ballonen

Geringe Dichte von He $\sim 0.1785 \text{ g/l}$



4. Atemgas

He-O₂ Atemgas für Taucher (He löst sich schlechter in Blut als N₂)

3. Sauerstoff

Gliederung

3.1 Vorkommen in der Atmosphäre

3.2 Darstellung und Reaktivität

3.3 Physikalische Eigenschaften

3.4 Atmosphärenchemie

3.5 Sauerstoff in Verbindungen

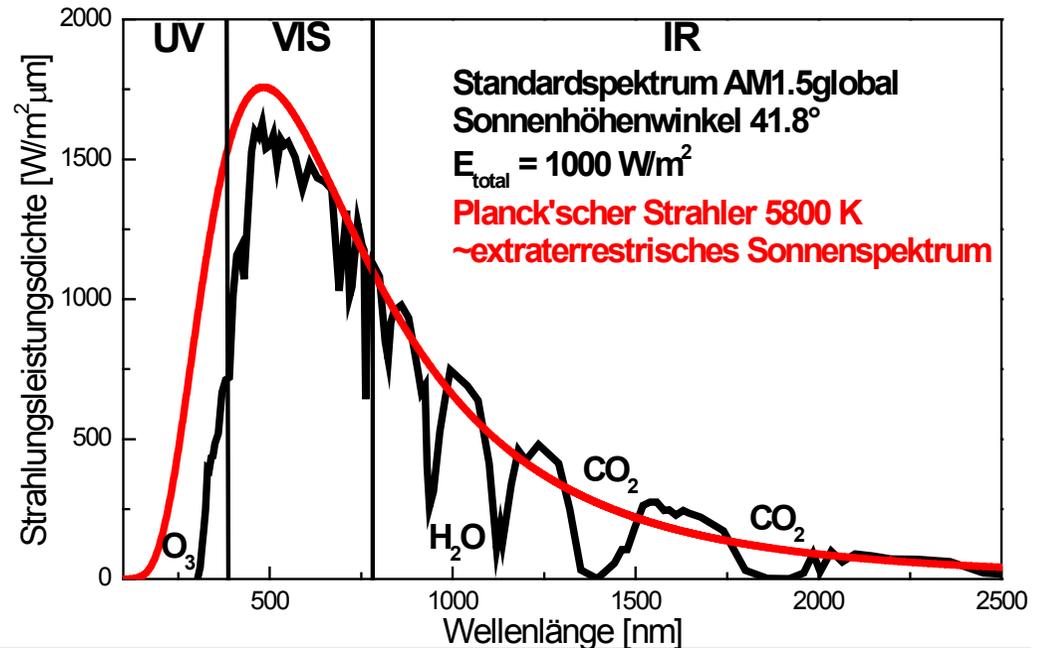
3.6 Technische Verwendung

3.1 Vorkommen in der Atmosphäre

Das Vorkommen von Sauerstoff (O₂ und O₃) in der Atmosphäre ist das Ergebnis biologischer Aktivität → Photosynthese: $6 \text{ CO}_2 + 6 \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6 \text{ O}_2$

Zusammensetzung von trockener Luft

N ₂	78.08%
O ₂	20.95%
Ar	0.93%
CO ₂	0.037%
Ne	0.0018%
CH ₄ , Kr, N ₂ O, H ₂ , CO, Xe	< 0.001% (< 10 ppm)



Sauerstoffisotope

¹⁶ O	99.762%
¹⁷ O	0.038%
¹⁸ O	0.200%

Geochemie, Klimatologie, Paläontologie

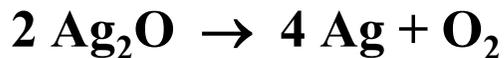
H₂¹⁸O reichert sich bei der Verdunstung in der flüssigen Phase an
 ⇒ T-Sensor: Einbau von ¹⁸O in Foraminiferen, Mollusken und Kalk
 ⇒ massenspektroskopische Bestimmung des ¹⁶O/¹⁸O-Verhältnisses

3.2 Darstellung und Reaktivität

Darstellung

Disauerstoff O₂

a) Erhitzen von Edelmetalloxiden



b) Zersetzung von Peroxiden



Trisauerstoff (Ozon) O₃

a) Photolyse von O₂ oder Funken in O₂



(Ozonisator, Ozonschicht: Stratosphäre)

b) Photolyse von NO₂ in Luft



(Sommersmog: Troposphäre)

Reaktivität

- Disauerstoff ist bei RT recht stabil und reaktionsträge: $\Delta H_{\text{diss}} = 498 \text{ kJ/mol}$
- Trisauerstoff ist thermodyn. instabil und zersetzt sich beim leichten Erwärmen oder in Gegenwart von Katalysatoren wie MnO₂, PbO₂ gemäß $2 \text{O}_3 \rightarrow 3 \text{O}_2$
- O₂ und O₃ sind starke Oxidationsmittel
 $\text{S} + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_2$ bzw. $\text{S} + \text{O}_3 \rightarrow \text{SO}_3$

3.3 Physikalische Eigenschaften

**Sauerstoff und Ozon lösen sich gut in Wasser
(viel besser als Kohlenwasserstoffe.....)**

Löslichkeit von O_2 in H_2O

- bei 25 °C und 1 bar ~ 40 mg pro Liter
- Luft enthält ca. 21% $O_2 \Rightarrow \sim 8$ mg pro Liter
- Löslichkeit nimmt mit steigender Temperatur ab
 \Rightarrow Kalte Gewässer sind fischreich (Humboldtstrom)
- Sauerstofffreie Chemie in Lösung erfordert gründliches Spülen mit einem Inertgas (Ar, N_2)



Giftigkeit von O_2 und O_3

< 8% $O_2 \Rightarrow$ Ersticken durch Sauerstoffmangel

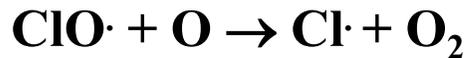
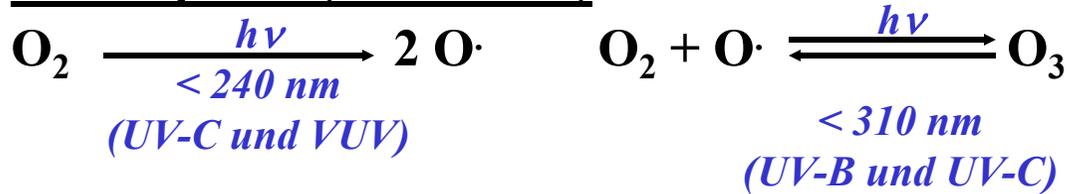
> 60% $O_2 \Rightarrow$ Bildung von schädlichen Hyperoxid O_2^-

O_3 ist extrem giftig: MAK-Wert = $0.2 \text{ mg/cm}^3 \sim 0.1 \text{ ppm}$ (parts per million)

3.4 Atmosphärenchemie

Durch die Bildung von O₂ entstand vor ca. 500 – 600 Mio. Jahren die Ozonschicht

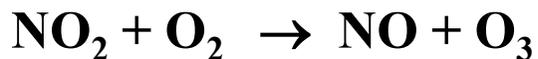
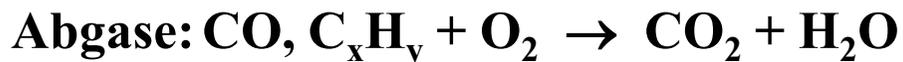
Stratosphäre (15 - 50 km)



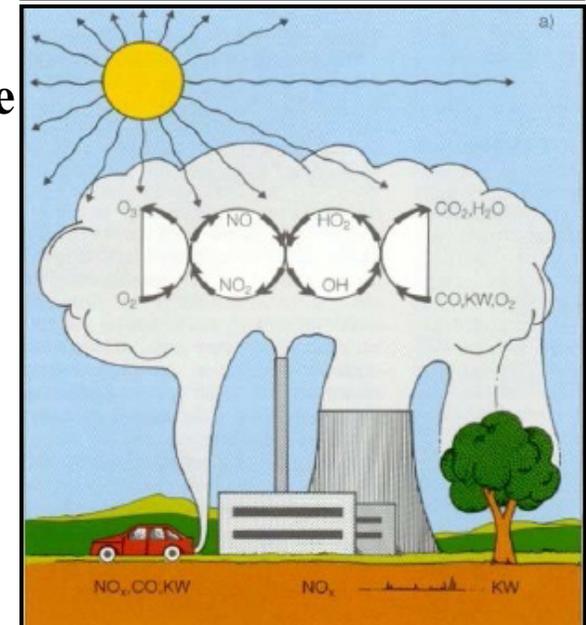
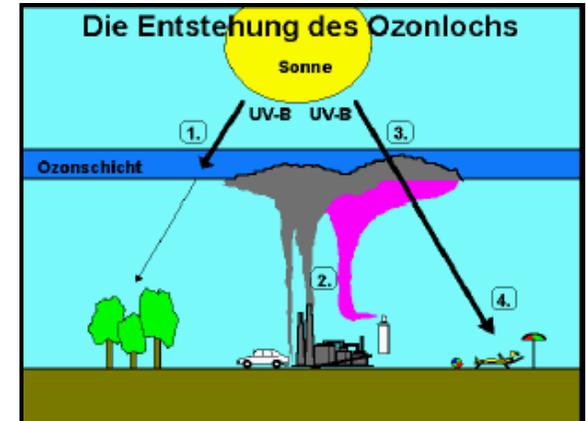
Cl· stammt aus den FCKW = Fluorchlorkohlenwasserstoffe



Troposphäre (0 – 10 km)



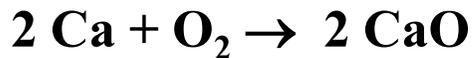
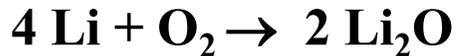
(Sommersmog: O₃ > 180 µg/m³ Luft)



3.5 Sauerstoff in Verbindungen

Sauerstoff bildet Oxide, Peroxide, Hyperoxide (Superoxide) und Ozonide

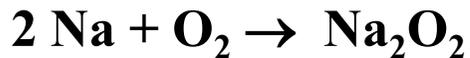
Oxide O^{2-} (-II)



diamagnetisch



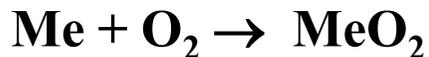
Peroxide O_2^{2-} (-I)



diamagnetisch



Hyperoxide O_2^- (-1/2)



paramagnetisch

Me = K, Rb, Cs

Ozonide O_3^- (-1/3)



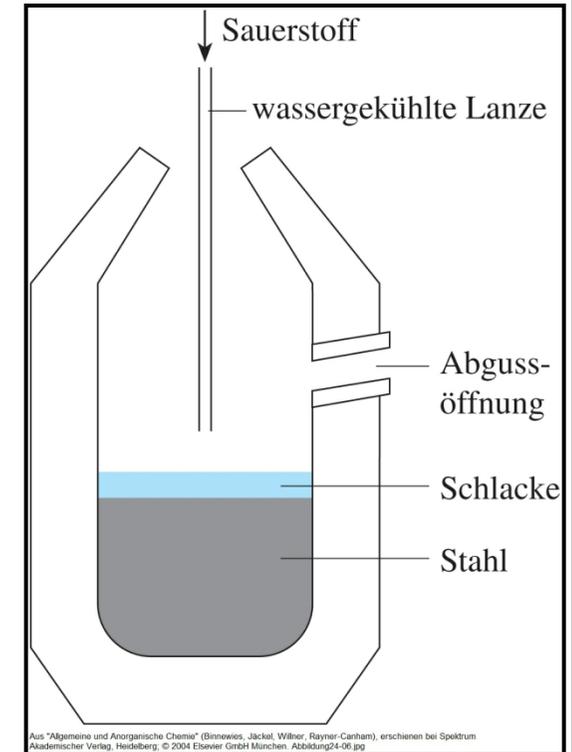
paramagnetisch

Me = K, Rb, Cs

3.6 Technische Verwendung

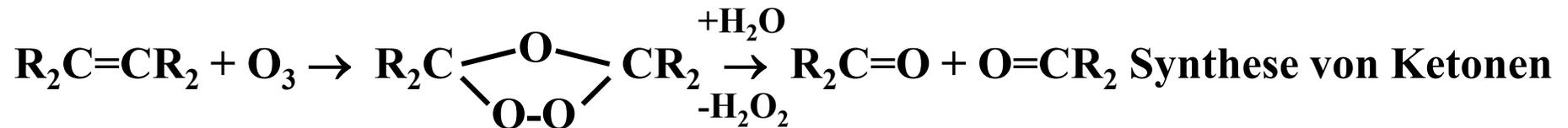
Disauerstoff (O₂)

- **Stahlerzeugung**
(Reduktion des Kohlenstoffgehaltes: $2\text{ C} + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{ CO}$)
- **Schweißen (Acetylen/O₂)**
- **Abwasserbehandlung**
- **Trinkwassergewinnung**
- **Als Atemgas (vermischt mit N₂ oder He)**
- **Medizin (Sauerstoffzelte)**



Trisauerstoff Ozon (O₃)

- **Trinkwasser- und Luftentkeimung (Abtöten von Mikroorganismen)**
- **Organische Chemie (Ozonolyse)**



4. Wasser und Wasserstoffperoxid

Gliederung

4.1 Wasser – Das Lebenselixier

4.2 Vorkommen

4.3 Physikalische Eigenschaften

4.4 Strukturen

4.5 Wasser als Lösungsmittel

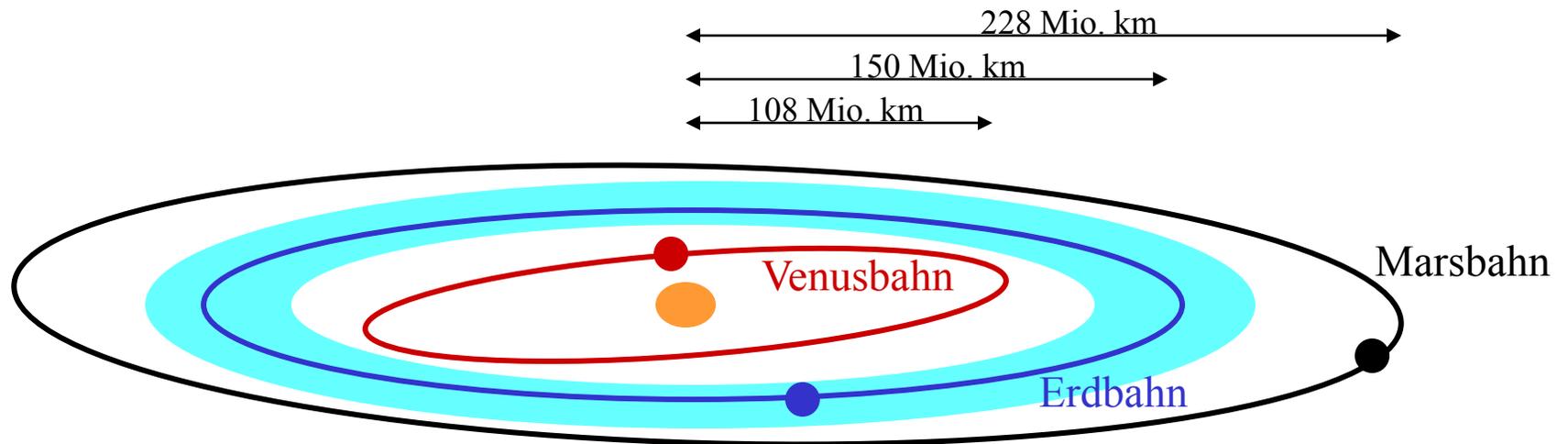
4.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

4.7 Wasserstoffperoxid

4.1 Wasser – Das Lebenselixier

Flüssiges Wasser ist das Medium für biologische Prozesse

In einem gewissen Abstand von einem Stern existiert eine Kugelschale, in der auf einem Planeten flüssiges Wasser vorkommen kann.



Auch die Erde kreist innerhalb dieser Kugelschale um ihr Zentralgestirn (die Sonne), so dass ihr Oberflächenwasser überwiegend flüssig ist. Dagegen kommt auf der Venus und auf dem Mars Wasser nicht in flüssiger Form vor.

4.2 Vorkommen

Wasser kommt auf der Erde in allen Aggregatzuständen vor

Fest	Kryosphäre (Antarktis, Grönland, Hochgebirge)	2.6%
Flüssig	Hydrosphäre (Ozeane, Binnenmeere)	97.4%
Gasförmig	Atmosphäre	0.001% (25 mm)

Wasservorräte auf der Erde $\sim 1.38 \cdot 10^{18} \text{ m}^3$

Zudem kommt Wasser in gebundener Form als Kristallwasser und als Lösungsmittel in allen Lebewesen (Pflanzen, Tiere, Mikroorganismen) vor

Lithosphäre

Biosphäre

(Wassereintrag aus dem Kosmos ~ 2 Mio. Tonnen/Jahr !)

Alle Lebensprozesse spielen sich im wässrigen Milieu ab, d.h. die Biologie lässt sich auch als **aquatische Chemie bezeichnen**

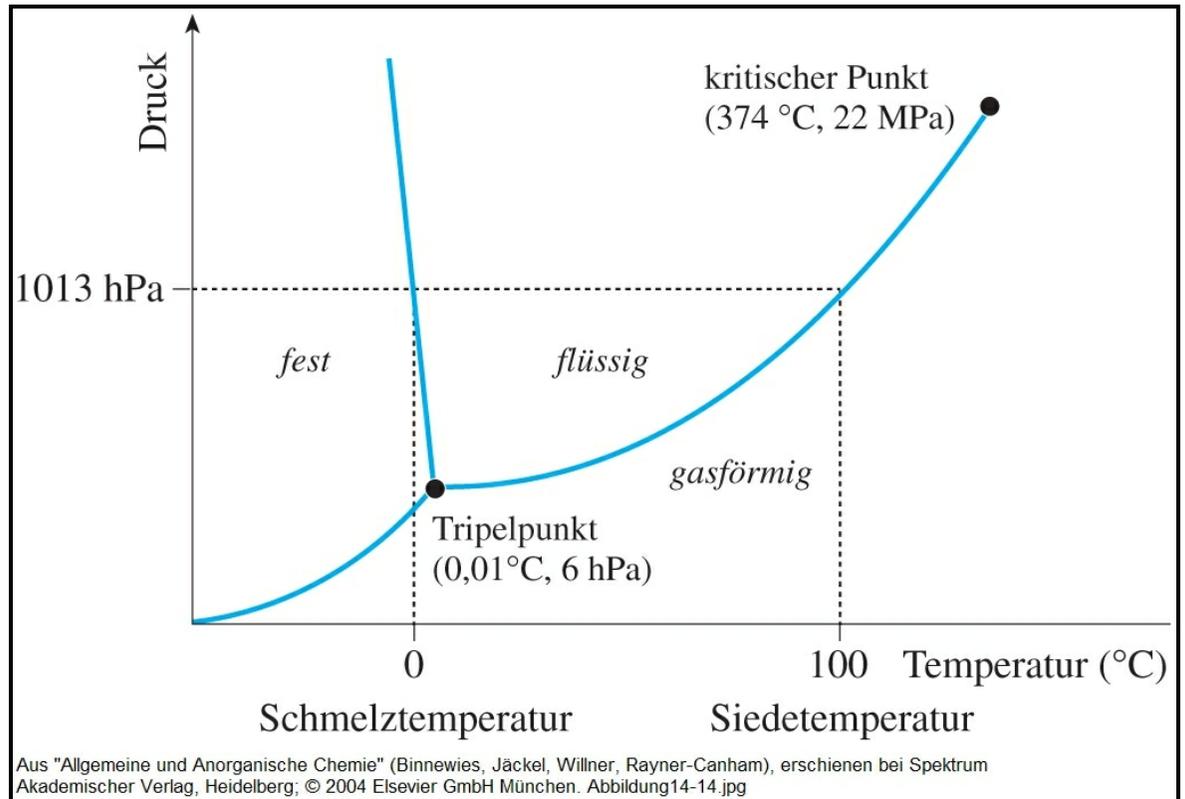
Menschlicher Körper 65% H₂O

Einige Gemüsesorten 90% H₂O

4.3 Physikalische Eigenschaften

In hochreinem Zustand ist Wasser eine klare, geruch- und geschmacklose, farblose Substanz

- **Schmelzpunkt: $0\text{ }^{\circ}\text{C} = 273.15\text{ K}$**
- **Siedepunkt: $100\text{ }^{\circ}\text{C} = 373.15\text{ K}$**
- **Hohe Transparenz zwischen 190 und 800 nm**
- **Verunreinigungen oder Defekte können zu Einfärbungen führen
⇒ Blaues Eis in Gletschern**
- **Die Zustandsgrößen Druck und Temperatur bestimmen, ob H_2O als festes Eis, flüssiges Wasser oder als Wasserdampf vorliegt**



Dichteanomalie (

4.4 Strukturen

Die besonderen Eigenschaften des Wassers lassen sich auf die Struktur des H₂O-Moleküls und die unterschiedlichen EN-Werte der Bindungspartner zurückführen

1. **Stark polarisierte O-H Atombindungen führen zu einem Molekül mit einem hohen Dipolmoment**
⇒ **Hohe Polarität und starke Wasserstoffbrückenbindungen**

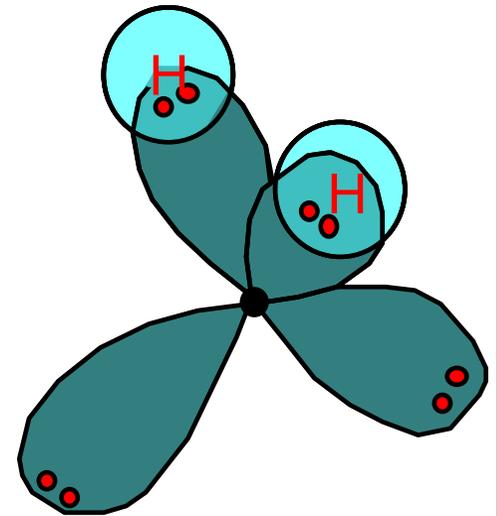
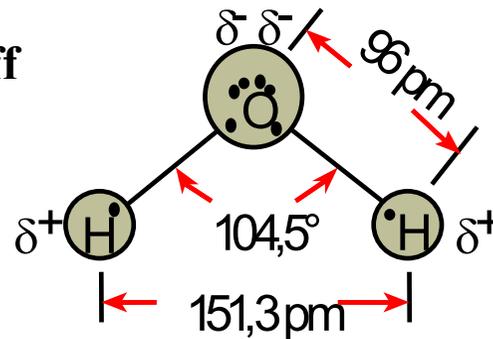
2. **Formale Hybridisierung der Orbitale des Sauerstoffatoms zu vier gleichwertigen Hybridorbitalen**



2 x sp³ **Bindung zu Wasserstoff**

2 x sp³ **Keine Bindungen**

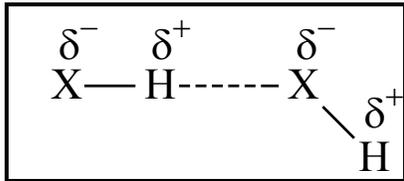
⇒ **gewinkelte Struktur mit geringer Abweichung vom Tetraederwinkel**



4.4 Strukturen

Wasserstoffbrückenbindungen zwischen H_nX -Molekülen ($X = N, P, O, S, F, Cl$)

Zwischen dem positiv polarisierten H-Atom des Moleküls H_nX und dem freien Elektronen-paar des X-Atoms eines Nachbarmoleküls kommt es zu einer elektrostatischen Anziehung.



$X = F, O, N \Rightarrow$ Starke Wasserstoffbrückenbindungen

$X = Cl, S, P \Rightarrow$ Schwache Wasserstoffbrückenbindungen

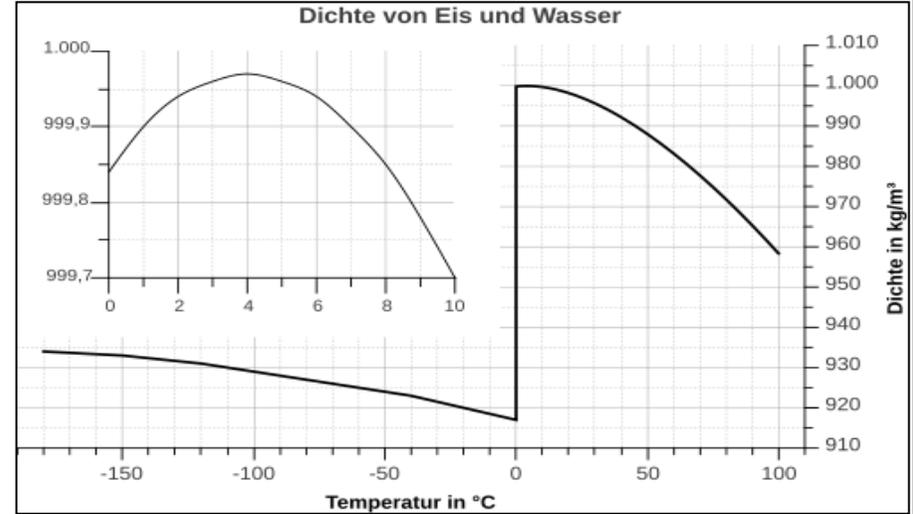
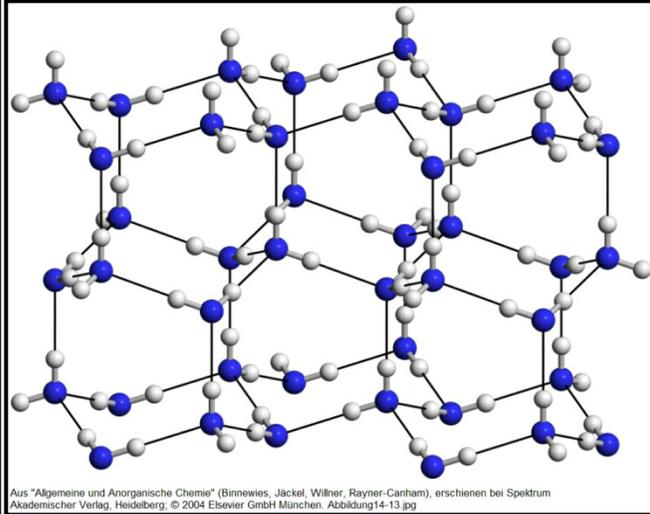
Die Wasserstoffbrücken $X-H \cdots X$ sind meistens linear angeordnet, da dann die Anziehung $H \cdots X$ am größten bzw. die Abstoßung zwischen den X-Atomen am kleinsten ist.

Flüssiges Wasser \Rightarrow Jedes H_2O -Molekül ist mit 3 bis 4 Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

Festes Wasser (Eis) \Rightarrow Jedes H_2O -Molekül ist mit 4 Nachbarmolekülen über Wasserstoffbrückenbindungen verbunden

4.4 Strukturen

Im Eis ist jedes Sauerstoffatom tetraedrisch von vier Wasserstoffatomen umgeben



Temperatur [°C] Dichte [g/ml]

0 (Eis)	0.9168
0 (Wasser)	0.99984
4	1.000000
10	0.99970
20	0.99821

- ⇒ **Offene, hexagonale Struktur mit Hohlräumen**
- ⇒ **Volumenabnahme beim Schmelzen! (WSBB benötigen im festen Zustand mehr Platz)**
- ⇒ **Dichteanomalie des Wassers**
- ⇒ **ab 4 °C thermische Volumenzunahme**

4.5 Wasser als Lösungsmittel

Die guten Lösungseigenschaften von Wasser für Verbindungen, die aus polaren Molekülen wie Zucker oder aus Ionen (Salze) aufgebaut sind, beruhen auf seinen Dipoleigenschaften und seiner Fähigkeit zur Ausbildung von Wasserstoffbrücken



Gelöste Ionen liegen in Wasser stets hydratisiert vor (aq)

- ⇒ **In Abhängigkeit von ihrer Ionenladungsdichte sind sie typischerweise von vier bis sechs H₂O-Molekülen umgeben (koordiniert)**
- ⇒ **Wasser vermindert die Stärke von elektrostatischen Wechselwirkungen gegenüber dem Zustand im Vakuum, um den Faktor 80 (Dielektrizitätskonstante $\epsilon_r = 80$)**

Die Hydratation von Salzen kann exotherm oder endotherm verlaufen:



4.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

Unter Elektrolyte versteht man Verbindungen, die sich unter Bildung frei beweglicher Ionen in Wasser lösen

1. Ionische Verbindungen

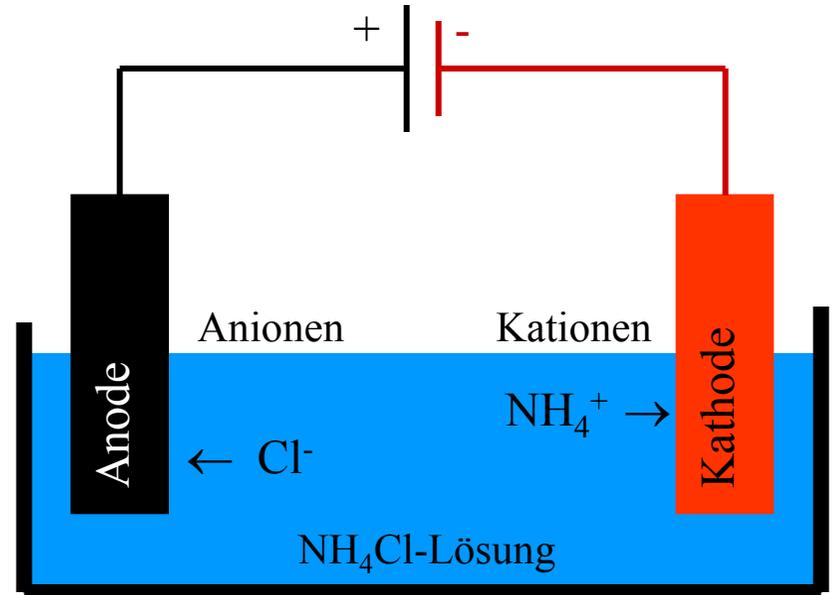


2. Stark polare kovalente Verbindungen



⇒ **Bildung frei beweglicher Ionen**

⇒ **Erleichterter Stromtransport bzw.
Zunahme der elektrischen Leitfähigkeit**



Dagegen werden Substanzen wie Zucker oder Alkohol, deren wässrige Lösungen den Strom nicht leiten, als Nichtelektrolyte bezeichnet

4.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

Leitfähigkeit wässriger Lösungen verschiedener Verbindungen

$$\kappa = \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{q} [\mu\text{S} / \text{cm}] \quad \text{mit } R = \text{elektrischer Widerstand, } q = \text{Plattenabstand}$$

<u>Lösung</u>	<u>κ</u>	<u>Erklärung</u>
destilliertes Wasser	13	Autoprotolyse des H_2O + gelöstes CO_2 $2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{HCO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$
NaCl-Lösung (c = 0.1 mol/l)	10620	starker Elektrolyt
D-Glucose-Lösung (c = 0.1 mol/l)	14	Nichtelektrolyt (Autoprotolyse des H_2O + gelöstes CO_2)
HCl (c = 0.01 mol/l)	24300	starker Elektrolyt + große Ionenbeweglichkeit
CH_3COOH (c = 0.1 mol/l)	522	schwacher Elektrolyt

4.6 Wasser als Medium für Elektrolyte

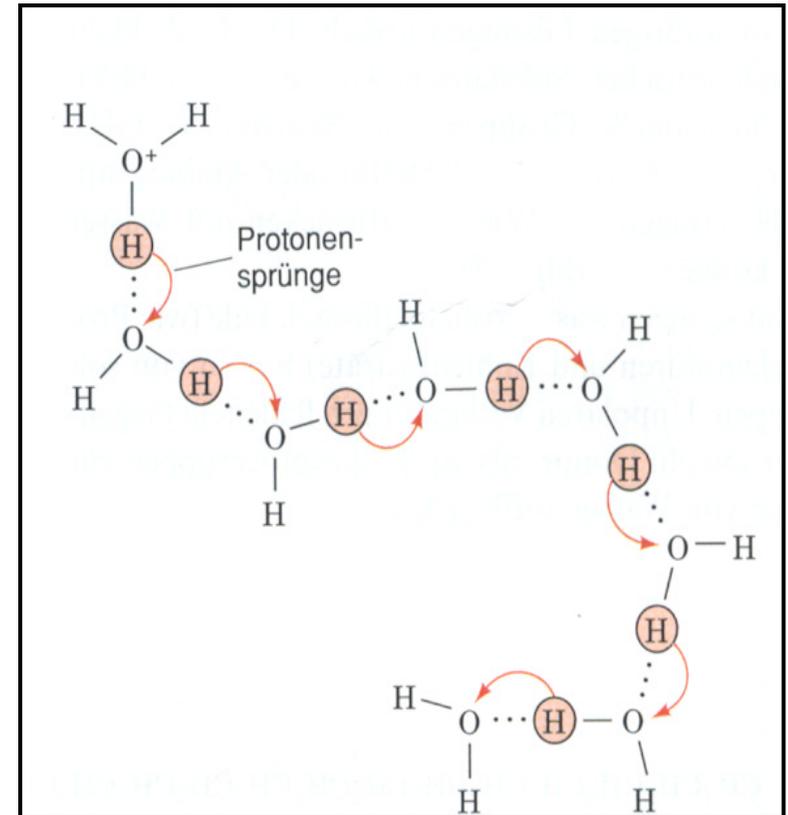
Ionenbeweglichkeit in wässrigen Lösungen bei 298 K

<u>Ion</u>	<u>Beweglichkeit [10^{-5} in $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]</u>
H_3O^+	362.4
Li^+	40.1
Na^+	51.9
K^+	76.1
NH_4^+	76.0
Mg^{2+}	55.0
Ca^{2+}	61.6
OH^-	197.6
Cl^-	76.3
Br^-	78.3
CH_3COO^-	40.9
SO_4^{2-}	79.8

Die große Protonenleitfähigkeit ist für viele biochemische Vorgänge von entscheidender Bedeutung

⇒ Transmembrane Protonenpumpen

Protonensprungmechanismus für Hydroniumionen in wässr. Lösungen

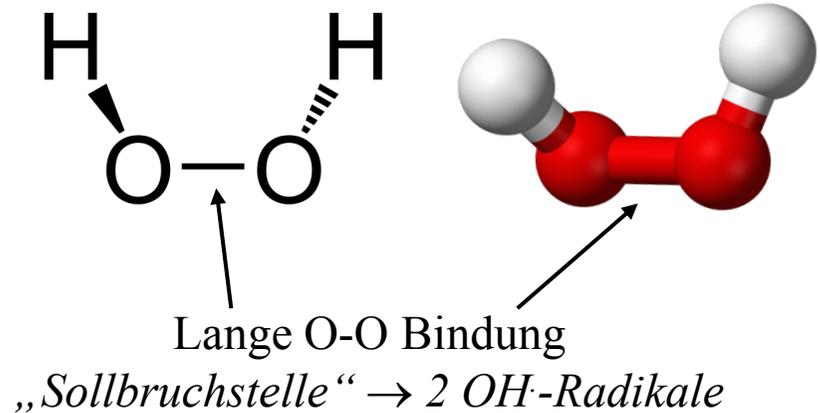


4.7 Wasserstoffperoxid

Reines H₂O₂ ist eine leicht bläuliche Flüssigkeit hoher Viskosität

Struktur

Zwei OH-Einheiten, die in einem Winkel, dem Diederwinkel, von 111° zueinander stehen



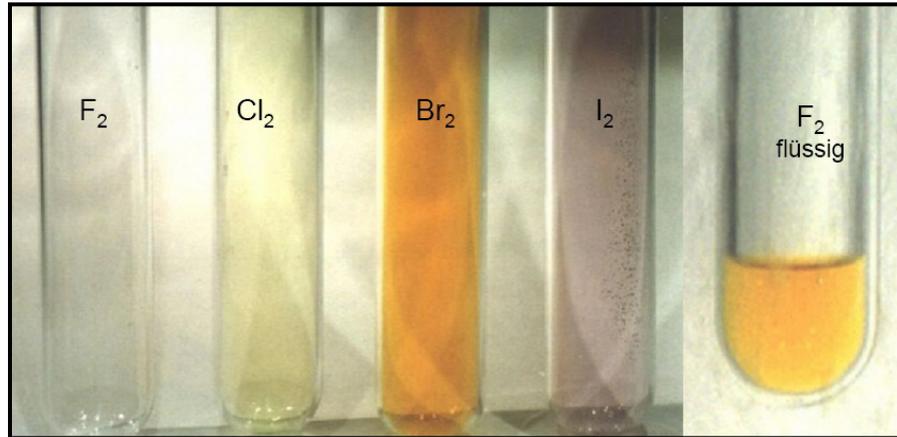
Reaktivität

- H₂O₂ ist thermodynamisch instabil
 $2 \text{H}_2\text{O}_2(\text{l}) \rightarrow 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) + \text{O}_2(\text{g}) \quad \Delta G_{\text{R}} = -117 \text{ kJ/mol}$
- Handelsüblichen Lösungen von 30 – 35% H₂O₂ in H₂O werden häufig Stabilisatoren zugesetzt, um den Zerfall zu verlangsamen
- Der Zerfall wird durch Metalle, Staub, Blut, Licht, Metalloxide, etc. katalysiert
- Starkes Oxidationsmittel (Bleichmittel, Desinfektion, mit Kerosin Raketentreibstoff, mit Braunstein Sauerstofferzeugung,)
- Das Peroxidation O₂²⁻ ist eine sehr starke Base:
 $\text{Na}_2\text{O}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}(\text{l}) \rightarrow 2 \text{NaOH}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}_2(\text{aq})$

5. Halogene

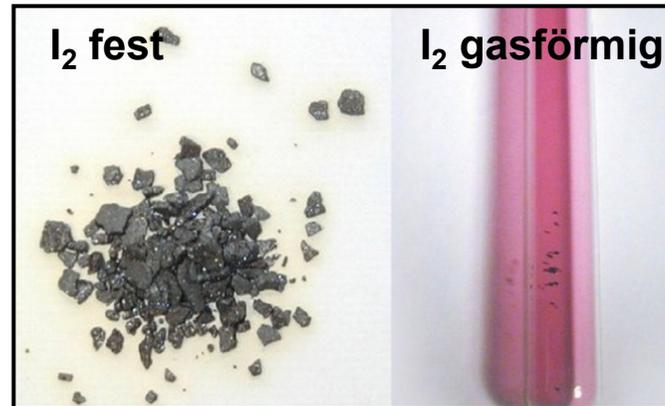
Gliederung

- 5.1 Vorkommen
- 5.2 Gruppeneigenschaften
- 5.3 Physikalische Eigenschaften
- 5.4 Darstellung
- 5.5 Verwendung
- 5.6 Chemisches Verhalten
- 5.7 Halogenwasserstoffe
- 5.8 Halogenoxide
- 5.9 Sauerstoffsäuren der Halogene
- 5.10 Biologische Aspekte



*Gruppe
17 bzw. VIIA*

9
F
17
Cl
35
Br
53
I
85
At



*Halogene
„Salzbildner“*

5.1 Vorkommen

Wegen ihrer großen Reaktionsfähigkeit kommen Halogene nicht elementar vor

Fluor (fluor)

lat.: fließend



Chlor (Chloros)

griech.: gelbgrün



Meerwasser

Brom (Bromos)

griech.: Gestank



Meerwasser

Totes Meer

Iod (Iodos)

griech.: veilchenfarbig

nicht als Iodid, sondern als Iodat



als Beimengung im Chilesalpeter

Flussspat

Kryolith

Fluor-Apatit

Topas

Steinsalz

Sylvin

Carnallit

18.1 kg Cl/m³

Bromargyrit

68 g Br/m³

4 - 5 kg Br⁻/m³

Lautarit



5.2 Gruppeneigenschaften

Halogene sind ausgeprägte Nichtmetalle, wobei die Anlagerung eines Elektrons zur Edelgaskonfiguration führt und dieser Prozess somit stark exotherm ist.

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Ordnungszahl	9	17	35	53
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^5$	[Ne] $3s^2 3p^5$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^5$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^5$
Elektronegativität	4.1	2.8	2.7	2.2
Elektronenaffinität [eV]	-3.4	-3.6	-3.4	-3.1
Ionisierungsenergie [eV]	17.5	13.0	11.8	10.4
Nichtmetallcharakter		nimmt ab		
Reaktionsfähigkeit		nimmt ab 		
Oxidationsstufen	-1	-1, +1, +3, +5, +7		

Bei Cl, Br und I können d-Orbitale zur Bildung kovalenter Bindungen herangezogen werden, so dass Oktettaufweitung möglich ist $\Rightarrow ClF_3, BrF_3, IF_3, ClF_5, BrF_5, IF_5, IF_7, ClO_3^-, ClO_4^-$

5.3 Physikalische Eigenschaften

Wegen ihrer Elektronenkonfiguration bestehen die elementaren Halogene in allen Aggregatzuständen aus zweiatomigen Molekülen

	F_2	Cl_2	Br_2	I_2
Farbe	schwach gelb	gelbgrün	braun	violett
Schmelzpunkt [°C]	-220	-101	-7	114
Siedepunkt [°C]	-188	-34	59	185
Diss.-energie [kJ/mol]	158	244	193	151
Bindungslänge X-X [pm]	144	199	228	267
Standardpotenzial E^0 [V]	+2.87	+1.36	+1.07	+0.54

Die niedrige F-F Bindungsenergie wird durch die geringe Größe des Fluors und der damit verbundenen Abstoßung nicht bindender Elektronenpaare verursacht:

Fluor	$[F-F]^0$	ber. 128 pm	exp. 143 pm
H_2O_2	$[O-O]^{2-}$	ber. 132 pm	exp. 146 pm
N_2H_4	$[N-N]^{4-}$	ber. 140 pm	exp. 145 pm

5.4 Darstellung

Technische Methoden

Fluor

Elektrolyse von $\text{KF} \cdot 2\text{HF} \rightarrow$

Chlor

Chloralkalielektrolyse



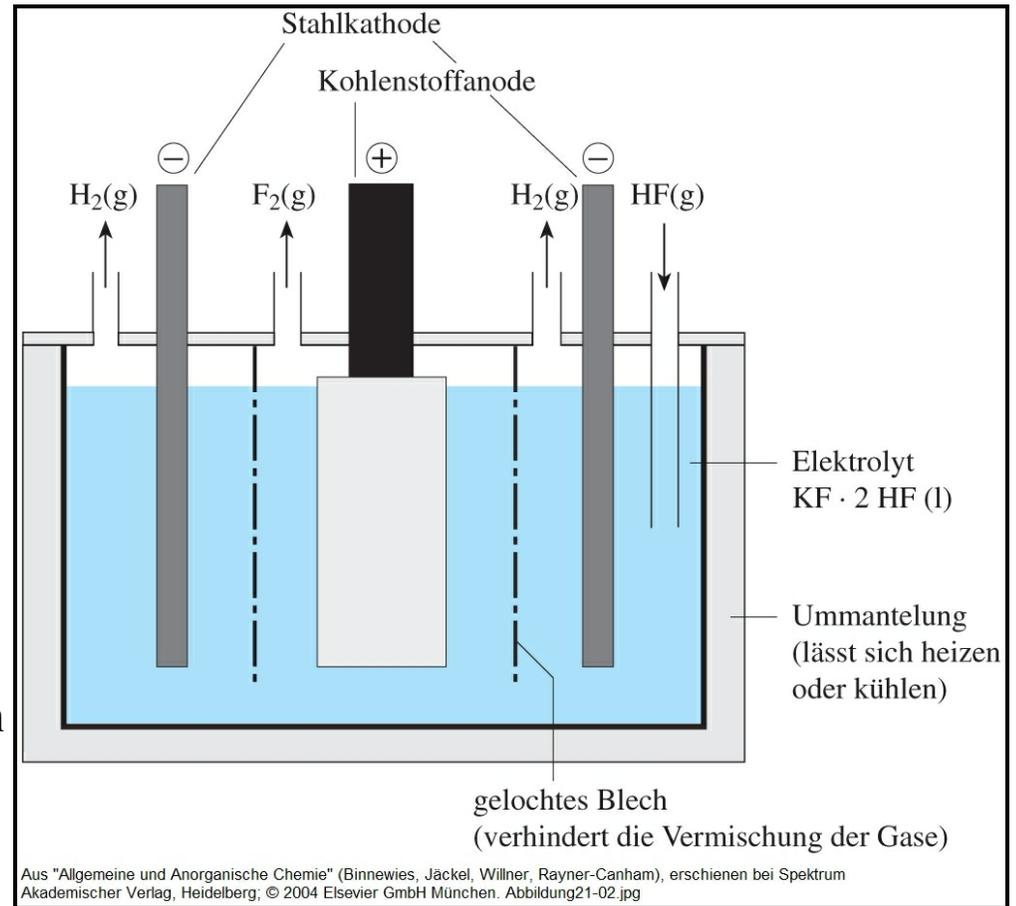
Brom

Einleiten von Chlor in Br^- -haltige Lösungen



Iod

Reduktion von Iodat mit SO_2



5.4 Darstellung

Laboratoriumsmethoden

Fluor

Erhitzen von Edelmetallfluoriden



Chlor

Erhitzen von CuCl_2 oder Oxidation von Chlorwasserstoff



Brom

Oxidation von KBr mit konz. Schwefelsäure



Iod

Umsetzung von Iodiden mit Iodaten



5.5 Verwendung

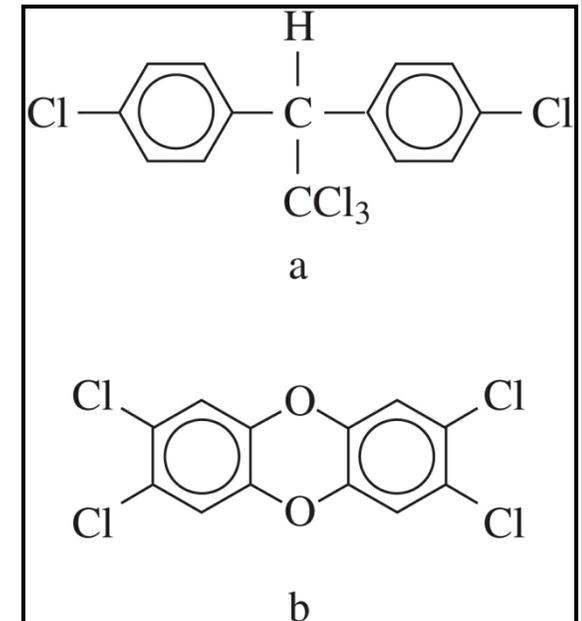
Fluor und Fluoride

- **Flussmittel:** LiF , NaF , $\text{Na}_3\text{AlF}_6 \Rightarrow$ Festkörperchemie
- **Anreicherung von ^{235}U durch Abtrennung von ^{238}U**
 $\text{UO}_2 + 4 \text{HF} \rightarrow \text{UF}_4 + 2 \text{H}_2\text{O}$
 $\text{UF}_4 + \text{F}_2 \rightarrow \text{UF}_6$ (sublimiert bei 56°C)
Gaszentrifuge: $^{235/238}\text{UF}_6 \rightarrow ^{235}\text{UF}_6 + ^{238}\text{UF}_6$
- **NaF als Zusatzstoff im Trinkwasser und in Zahnpasta**
- **Synthese von FCKW und 1,1,2,2-Tetrafluorethylen \rightarrow Teflon**
- **Ionenaustauscher: Nafion (Teflon mit SO_3H -Seitenketten)**
- **F_2/H_2 -Mischungen als Raketentreibstoff (ca. 4700°C)**

Chlor und Chloride

- **Desinfektion und oxidatives Bleichen:** Cl_2 , ClO_2
- **Organische Chemie:**
 - Vinylchlorid $\text{CH}_2=\text{CHCl} \rightarrow$ Polyvinylchlorid
 - Insektizide \rightarrow DDT
 - Farbstoffe und Pharmaka
 - Lösungsmittel \rightarrow Chloroform, Methylenchlorid,

**Struktur von DDT (a)
und 2,3,7,8-Tetrachlor-
dibenzodioxan (b)**



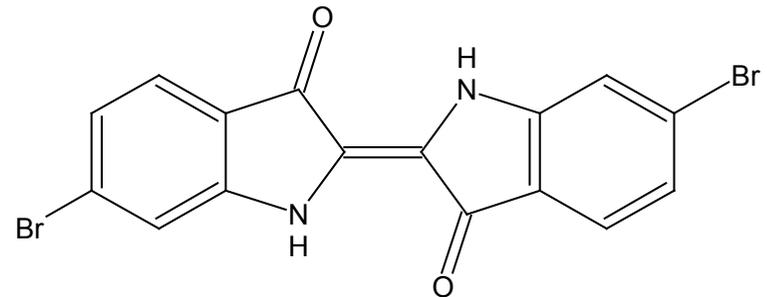
Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Wölner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg. © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung 21-03.jpg

5.5 Verwendung

Brom und Bromide

- **Organische Chemie:**
 - Grignard-Reagenzien (C-C-Einfachbindungen)
 - Alkylierungen
- **Tränengas: Bromaceton**
- **Photoempfindliche Beschichtungen: AgBr**
- **Narkotika: Halothan $\text{CF}_3\text{-CHClBr}$**
- **Farbstoffe (Purpur: 6,6'-Dibromindigo) →**

**12000 Purpurschnecken
(Murex brandaris) liefern
1.5 g Purpur ($\lambda_{\text{max}} = 570 \text{ nm}$)**



Iod und Iodide

- **Organische Chemie:**
 - Grignard-Reagenzien (C-C-Einfachbindungen)
 - Ethersynthesen
 - Aminalkylierungen
- **Iodierung von Speisesalz: 0.01% NaI**
- **Röntgenkontrastmittel (hohe Dichte organischer Iodverbindungen)**
- **Desinfektionsmittel: Iodtinktur (I_2 und KI in Ethanol)**
- **Farbstoffe und Pharmaka**

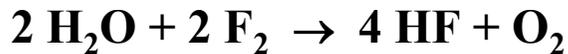
5.6 Chemisches Verhalten

Fluor F₂

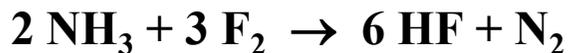
Fluor ist das reaktionsfähigste Element

- **Höchste Elektronegativität, niedrige Dissoziationsenergie der F-F-Bindung**
- **Durch Reaktion mit Fluor lassen sich die Elemente des PSE in hohe und höchste Oxidationsstufen überführen: I^{+VII}F₇, S^{+VI}F₆, Xe^{+VI}F₆, Cl^{+V}F₅, Bi^{+V}F₅, Ag^{+II}F₂, Au^{+V}F₅, U^{+VI}F₆, ...**

Fluor zersetzt Wasserstoffverbindungen und greift Quarz an



⇒ **Fluor wird in Stahlgefäßen aufbewahrt (Oberflächenpassivierung von Fe, Al, und Ni durch Bildung einer diffusionsdichten Fluoridschicht)**



5.6 Chemisches Verhalten

Chlor Cl₂, Brom Br₂, Iod I₂

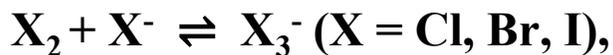
Disproportionierung in Wasser (Chlor-, Brom- und Iodwasser)



	Chlor	Brom	Iod
c(gesamt)	0.091	0.21	0.0013
c(X ₂)	0.061	0.21	0.0013
c(HOX)	0.030	0.001	6·10 ⁻⁶
c(H ⁺) = c(X ⁻)	0.030	0.001	6·10 ⁻⁶

(alle Konzentrationen in mol/l bei 25 °C)

Bildung von Polyhalogenidionen



z. B. [I-I-I]⁻ linear und symmetrisch, Iod bildet auch I₅⁻, I₇⁻, I₉⁻ (alle gewinkelt)

Iodstärkereaktion: Nachweis von I₂ durch Stärke: Einlagerung von Polyiodid-Ketten (I₅⁻ - I₁₅⁻) in spiralförmige Amylose-Moleküle

5.7 Halogenwasserstoffe

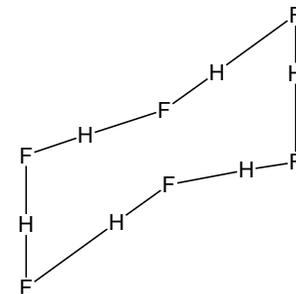
In den Halogenwasserstoffen liegen stark polare Einfachbindungen vor

	HF	HCl	HBr	HI
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	-271	-92	-36	-26
Schmelzpunkt [°C]	-83	-114	-87	-51
Siedepunkt [°C]	20	-85	-67	-35
Säurestärke [pKs]	3.2	< 0	< 0	< 0
Bindungslänge H-X [pm]	92	127	141	161
Elektronegativitätsdiff.	1.8	1.0	0.8	0.5
Dipolmoment μ [D]	1.9	1.1	0.8	0.4

Der hohe Siedepunkt von HF ist die Folge des hohen Dipolmomentes und den folglich starken Wasserstoffbrückenbindungen

(F-H-F Abstand \sim 255 pm)

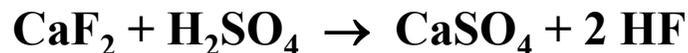
\Rightarrow Hexamere in der Gasphase: $(\text{HF})_{\infty}(\text{l}) \rightleftharpoons (\text{HF})_6(\text{g}) \rightleftharpoons 6 \text{HF}(\text{g})$



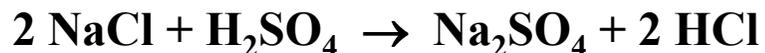
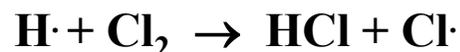
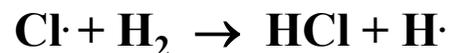
5.7 Halogenwasserstoffe

Darstellung

Fluor $\text{H}_2 + \text{F}_2 \rightarrow 2 \text{HF}$ bei -250 °C im Dunkeln



Chlor $\text{H}_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{HCl}$ bei Belichtung: $\text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}\cdot$ (Kettenstart)



Brom/Iod $\text{PX}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{HX}$ mit X = Br, I



Oxidierende Säuren setzen die Halogene frei:



5.8 Halogenoxide

Halogenoxide = Sauerstoffhalogenide

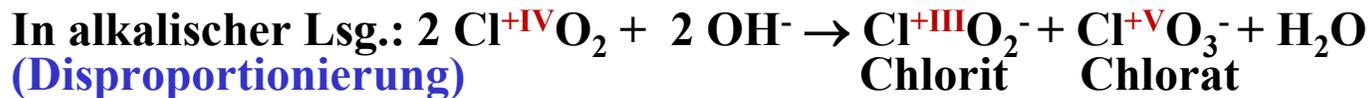
Übersicht

- Die Oxide sind endotherme Verbindungen (Ausnahme: I_2O_5)
- Technisch interessant: Chlordioxid $\text{Cl}^{+\text{IV}}\text{O}_2$ als Bleichmittel, zur Desinfektion bzw. zur Chlorierung

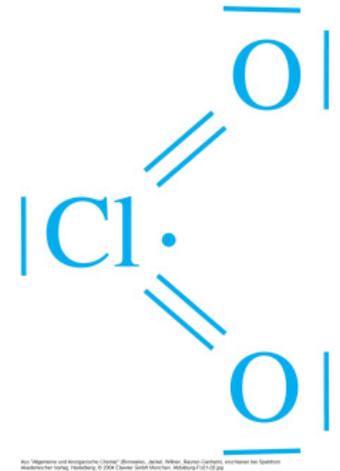
Darstellung



Eigenschaften



Oxidationsmittel: Zellstoffbleiche, Abwasserreinigung

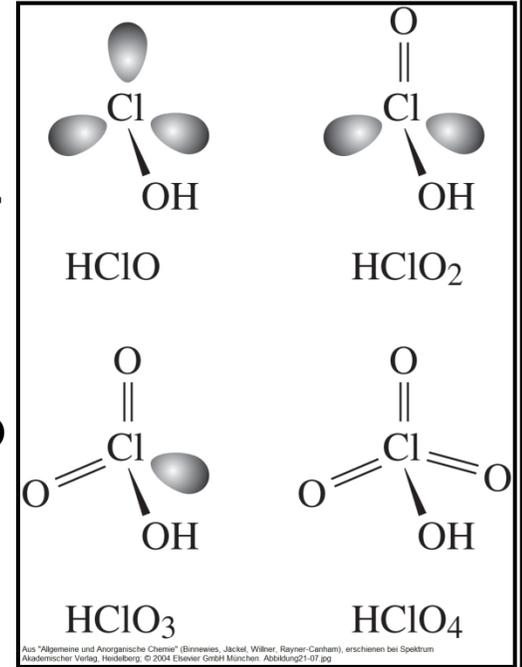


5.9 Sauerstoffsäuren der Halogene

Sauerstoffsäuren des Chlors

$\text{HCl}^{+\text{I}}\text{O}$	$\text{HCl}^{+\text{III}}\text{O}_2$	$\text{HCl}^{+\text{V}}\text{O}_3$	$\text{HCl}^{+\text{VII}}\text{O}_4$
Hypochlorige S.	Chlorige S.	Chlorsäure	Perchlors.
ClO^-	ClO_2^-	ClO_3^-	ClO_4^-
Hypochlorite	Chlorite	Chlorate	Perchlorate
$\text{Cl}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O}$	$\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$

Nur HClO_4 ist in reiner Form darstellbar (100%-ige Perchlorsäure)



Säure	pKs	Säure	pKs
HClO	7.2	HF	3.2
HClO_2	2	HCl	-6
HClO_3	0	HBr	-9
HClO_4	-10	HI	-10

Verwendung der Salze

- $\text{Ca}(\text{ClO})_2$ Schwimmbäder
- NaClO_2 Bleich- und Desinfektionsmittel
- KClO_3 Zündhölzer, Feuerwerk
- NH_4ClO_4 Feststoffraketen
(Space Shuttle Start ~ 850 t)

5.10 Biologische Aspekte

Fluorid ist in geringen Mengen essentiell:

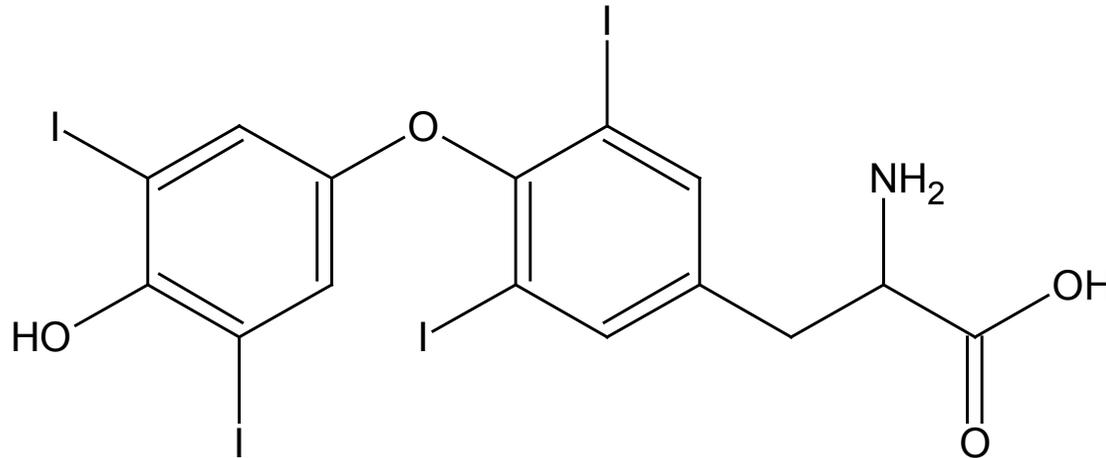
Bei der Zahnhärtung wird Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ in Fluorapatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$ umgewandelt

Chlorid spielt im Elektrolythaushalt eine große Rolle: Blut enthält 0.1 mol/l Cl^-

Brom hat nur eine geringe biologische Bedeutung. KBr wurde früher in der Medizin als Beruhigungsmittel und Krampflöser in der Epilepsiebehandlung eingesetzt

Iod wird für die Biosynthese von Thyroxin und Triiodthyronin in der Schilddrüse benötigt

Struktur von Thyroxin



6. Chalkogene

Gliederung

6.1 Vorkommen

6.2 Gruppeneigenschaften

6.3 Physikalische Eigenschaften

6.4 Darstellung und Gewinnung

6.5 Verwendung

6.6 Chalkogenwasserstoffe

6.7 Chalkogenoxide

6.8 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

6.9 Chalkogenhalogenide

6.10 Biologische Aspekte

*Gruppe
16 bzw. VIA*

8 O
16 S
34 Se
52 Te
84 <i>Po</i>

*Chalkogene
„Erzbildner“*

6.1 Vorkommen

Die Chalkogene kommen elementar vor, sind aber auch Bestandteil vieler Erze

Sauerstoff (Oxygenium)

lat.: Säurebildner



20.95% in Luft



Quarz

u.v.a.m.

Silikate, Aluminate, ...



Schwefel (Sulfur)



elementar



Pyrit



Bleiglanz



Zinkblende



Kupferkies



Zinnober



Selen (Selena)

griech.: Mond



seltene Mineralien

Begleiter von Schwefel in sulfidischen Erzen



Tellur (Tellus)

lat.: Erde



elementar

Begleiter von Schwefel in sulfidischen Erzen



6.2 Gruppeneigenschaften

Die leichten Chalkogene (Schwefel und Sauerstoff) sind ausgeprägte Nichtmetalle, während graues Selen und Tellur Halbleiter sind

	O ₂	S ₈	Se (grau)	Te
Ordnungszahl	8	16	34	52
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ² 2p ⁴	[Ne] 3s ² 3p ⁴	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴
Elektronegativität	3.5	2.5	2.4	2.0
Ionisierungsenergie [eV]	17.5	13.0	11.8	1
Oxidationsstufen	-1, -2, +1, +2	-2, +2, +4, +6	-2, +4, +6	-2, +4, +6
Nichtmetallcharakter	nimmt ab			
Bldg. von Doppelbindungen	Tendenz nimmt ab			
σ-Bindungsenth. [kJ/mol]	142	265	216	-
π-Bindungsenth. [kJ/mol]	356	160	117	-
Bei S, Se und Te sind σ-Bindungen stabiler als π-Bindungen ⇒ Bildung von Ketten + Ringen				

6.3 Physikalische Eigenschaften

Allotropie und Polymorphie

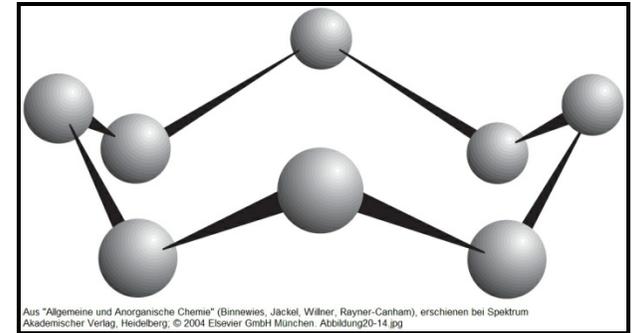
Allotropie (griech.: Umwandlung in etwas anderes) ist die Erscheinung, dass Elemente in verschiedenen Molekülgrößen vorkommen



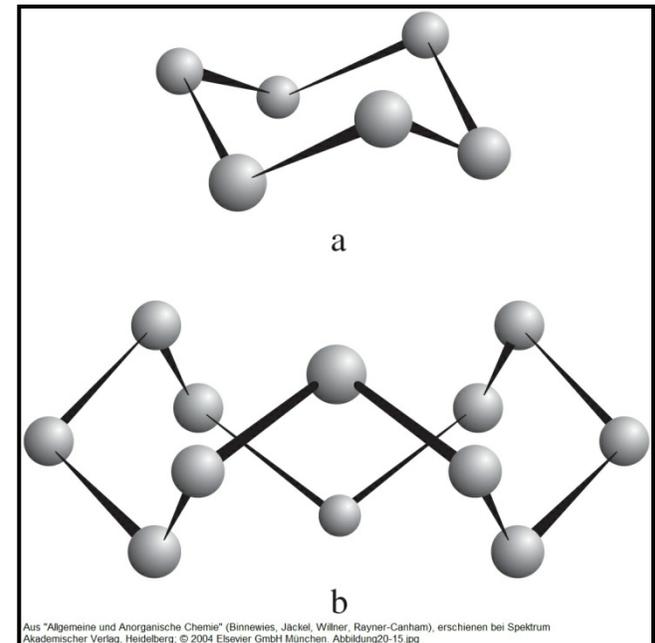
Polymorphie (griech.: Vielgestaltigkeit) ist die Erscheinung, dass eine chemische Spezies je nach den physikalischen Bedingungen verschiedene Strukturen annehmen kann



S_8 -Ring



S_6 -Ring (oben), S_{12} -Ring (unten)



6.4 Darstellung und Gewinnung

Technische Gewinnung

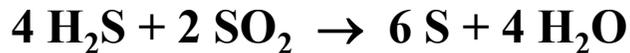
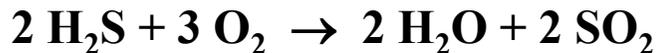
Sauerstoff

Linde-Verfahren

Schwefel

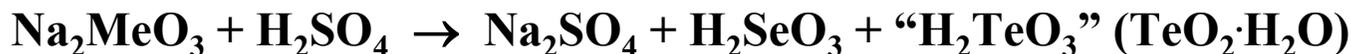
a) Frasch-Verfahren (siehe Abbildung)

b) Claus-Prozess (aus H₂S im Erdgas)



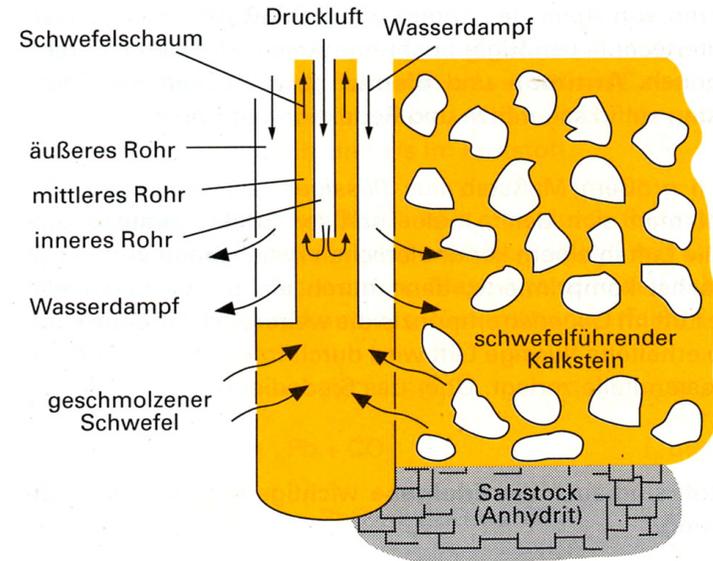
Selen/Tellur

Aus Anodenschlammern der
elektrolytischen Raffination von Cu:



$\text{TeO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Te}$ durch elektrolytische Reduktion

Gewinnung von elementarem Schwefel durch das Frasch-Verfahren



6.5 Verwendung

Schwefel und seine Verbindungen

- H_2SO_4 -Herstellung
- Vulkanisieren von Kautschuk
- Herstellung von Zündhölzern, Schwarzpulver und Feuerwerkskörpern

- Na-S-Batterien

Minuspole: $2 \text{Na} \rightarrow 2 \text{Na}^+ + 2 \text{e}^-$

Pluspole: $5/8 \text{S}_8 + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{S}_5^{2-}$

Festelektrolyt: $\text{NaAl}_{11}\text{O}_{17}$ (β -Alumina)

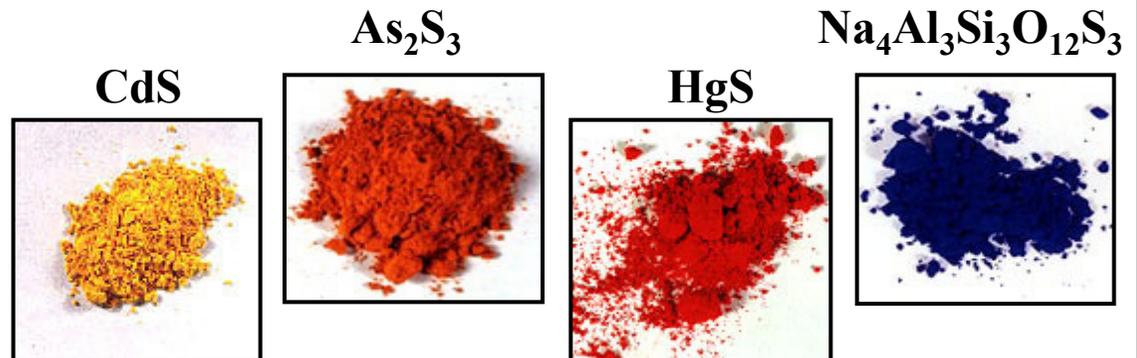
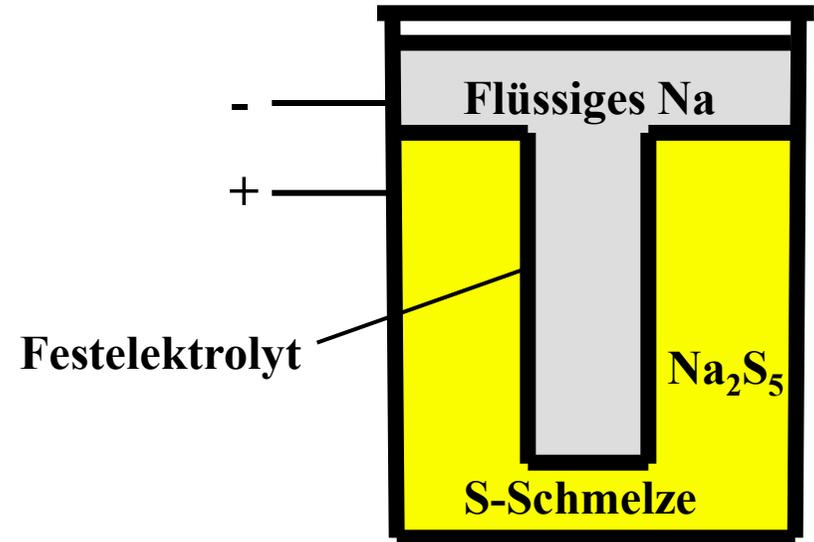
- Herstellung von Farbpigmenten

Cadmiumgelb CdS

Realgar As_2S_3

Zinnober HgS

Ultramarin $\text{Na}_4\text{Al}_3\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}_3$



6.5 Verwendung

Selen und Tellur

- **Graues Selen und Tellur sind Halbleiter**
 - **Dioden: Gleichrichter**
 - **Photoleitfähigkeit: Photodioden, Solarzellen**
 - **Graues Se: Keine Dunkelleitfähigkeit \Rightarrow Xerografie (Fotokopierverfahren)**
- **S, Se, und Te bilden eine lückenlose Mischkristallreihe mit $Zn^{2+} \Rightarrow Zn(S,Se,Te)$ bzw. $Cd(S,Se,Te)$**
 - **NIR-Detektoren**
 - **NIR-Leuchtdioden**
- **Selenide finden Verwendung als Farb- und Leuchtpigmente**
 - **Zusatz von CdSe zu Glas: Rubinrote Färbung**
 - **$Zn(S,Se):Cu \Rightarrow$ Farbige Leuchtpigmente in Kathodenstrahlröhren und Elektrolumineszenzlichtquellen**
- **Tellur findet in der Metallurgie Anwendung**

6.6 Chalkogenwasserstoffe

H₂S, H₂Se und H₂Te sind hochgiftige, übel riechende (faule Eier: H₂S, fauler Rettich: H₂Se) Gase. Die Toxizität von H₂S beruht auf der Blockierung des Fe im Hämoglob.

	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te	
Schmelzpunkt [°C]	0	-86	-64	-51	keine H-Brücken
Siedepunkt [°C]	100	-61	-42	-2	
Bildungsenthalpie [kJ/mol]	-285	-20	78	143	
MAK-Wert [mg/m ³]	-	15	0.2	0.1	
Bindungswinkel	104.5°	92°	91°	90°	fast reine p-Orbitale



Technische Darstellung: aus den Elementen (sehr reines H₂S): $\text{H}_2 + 1/8 \text{S}_8 \xrightarrow[\text{Katalysator}]{600 \text{ °C}} \text{H}_2\text{S}$

Labordarstellung:

- **Kippscher Apparat:** $\text{FeS (in Stangen oder Stücken)} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- **Hydrolyse von Thioacetamid:** $\text{H}_3\text{C-CS-NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{C-CO-NH}_2 + \text{H}_2\text{S}$
- **Hydrolyse von Thioharnstoff bei 90 °C:** $\text{H}_2\text{N-CS-NH}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} + 2 \text{NH}_3$

6.6 Chalkogenwasserstoffe

H₂S bildet Hydrogensulfide und Sulfide mit einer Reihe von Kationen



Schwerlösliche Metallsulfide fallen schon in saurer Lösung aus:



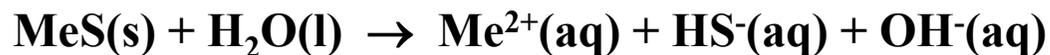
Weniger schwerlösliche Metallsulfide fallen erst in ammoniakalischer Lösung aus:



Leichtlösliche Metallsulfide lassen sich durch Festkörperreaktionen darstellen:



Alkalimetall- und Erdalkalimetallsulfide reagieren mit Wasser spontan gemäß:

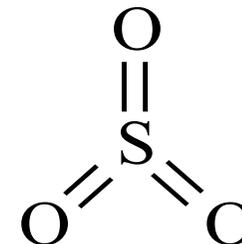
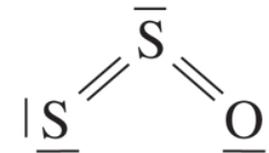


6.7 Chalkogenoxide

Oxide des Schwefels

Übersicht

Oxidationszahl	Name	Summenformel
< +1	Polyschwefelmonoxide	S_nO ($n = 5 - 10$)
< +1 <i>Suboxide</i>	Heptaschwefeldioxid	S_7O_2
+1	Dischwefelmonoxid	S_2O
+2	Schwefelmonoxid	SO
+2	Dischwefeldioxid	S_2O_2
+4	Schwefeldioxid	SO_2
+6	Schwefeltrioxid	SO_3
+6	Schwefeltetraoxid	SO_4
+6	Polyschwefelperoxid	$(SO_{3-4})_n$



6.7 Chalkogenoxide

Schwefeldioxid SO₂

Darstellung

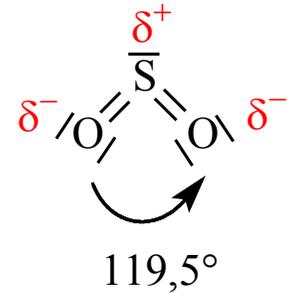
- Verbrennen von Schwefel



- Abrösten sulfidischer Erze



gewinkelt



polares Molekül

Eigenschaften

- MAK-Wert 5 ppm
- Sehr hohe Löslichkeit in Wasser: 40 l SO₂ in 1 l H₂O bei RT
- Lösung reagiert sauer: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ pKs = 1.8
 $\text{HSO}_3^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{SO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ pKs = 7.0
- Die hypothetische schweflige Säure H₂SO₃ kann nicht isoliert werden
- In konz. SO₂-Lösungen bilden sich Disulfit-Ionen durch Kondensation:
 $2 \text{HSO}_3^- \rightleftharpoons \text{S}_2\text{O}_5^{2-} (\text{aq}) + \text{H}_2\text{O}$
- Wirkt in wässriger Lösung reduzierend:
 $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + 4 \text{H}^+ + 2 \text{e}^-$
- Salze: Hydrogensulfite HSO₃⁻ und Sulfite SO₃²⁻

6.7 Chalkogenoxide

Schwefeldioxid SO₂

Verwendung als Konservierungsmittel

SO₂ ist akut zelltoxisch

⇒ Zum Abtöten von Mikroorganismen

⇒ 100 ppm SO₂ reichen um die Vermehrung unerwünschter Hefen zu stoppen (Weinschwefelung)

SO₂ wirkt oxidationshemmend

⇒ Bewahrt die Farbe von Obst und Gemüse

⇒ Hält geschälte Kartoffeln weiß

Rolle als Umweltgift

ca. 300 Millionen Tonnen SO₂ gelangen jährlich in die Erdatmosphäre und bilden in der Atmosphäre Schwefelsäure(tröpfchen)

Zugelassene Konservierungsmittel

E220	Schwefeldioxid
E221	Natriumsulfit
E222	Natriumhydrogensulfit
E223	Natriumdisulfit
E224	Kaliumdisulfit
E226	Calciumdisulfit
E227	Calciumhydrogensulfit
E228	Kaliumhydrogensulfit

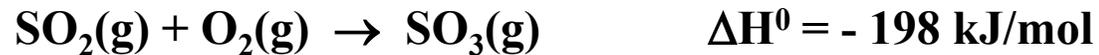
Anorganische Stoffe	Anteil an der Acidität des Niederschlags [in %]
SO ₂ → H ₂ SO ₃ , H ₂ SO ₄	83
NO, NO ₂ → HNO ₃	12
HCl	5

6.7 Chalkogenoxide

Schwefeltrioxid SO_3

Darstellung

- **Katalytische Oxidation von SO_2**



Eigenschaften

- **SO_3 ist unter Normalbedingungen eine Festsubstanz.**
- **Festes SO_3 ist sehr hygroskopisch und reagiert mit Wasser explosiv zu Schwefelsäure:**
$$\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$$
- **Gasförmiges SO_3 , wie es großtechnisch hergestellt wird, ist in Wasser nur schlecht löslich.**

6.8 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

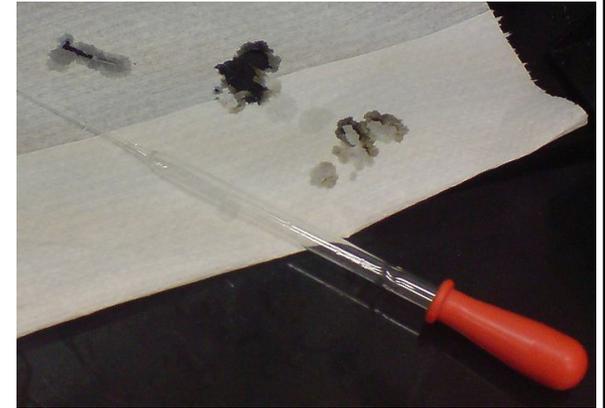
Schwefelsäure H_2SO_4 und Dischwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$

Synthese

- $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{SO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7$ und $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_2\text{SO}_4$

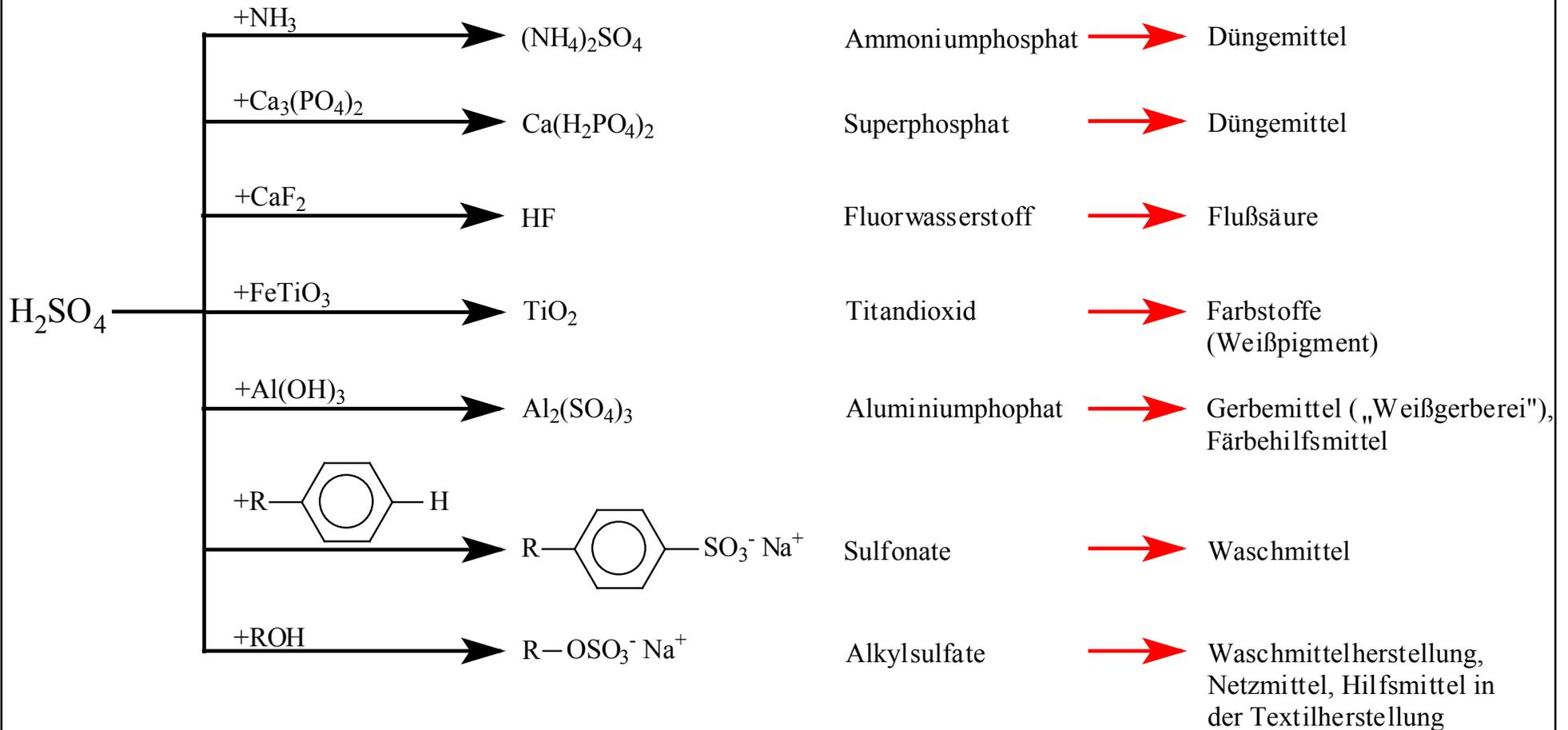
Eigenschaften

- Säureeigenschaften: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{HSO}_4^-$ (Hydrosulfate)
 $\text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{O}^+ + \text{SO}_4^{2-}$ (Sulfate)
- Dehydratisierend: $\text{C}_m\text{H}_{2n}\text{O}_n \xrightarrow{\text{H}_2\text{SO}_4} m \text{C} + n \text{H}_2\text{O}$ (\rightarrow Trocknungsmittel)
 $\text{HNO}_3 + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{NO}_2^+ + \text{H}_3\text{O}^+ + 2 \text{HSO}_4^-$ (\rightarrow Nitriersäure)
- Oxidationsmittel: $\text{Cu} + 2 \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CuSO}_4 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Sulfonierungsreagenz: $\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_5 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3\text{H} + \text{H}_2\text{O}$
(Toluol) (Toluolsulfonsäure)



6.8 Sauerstoffsäuren der Chalkogene

Verwendung der Schwefelsäure



6.9 Chalkogenhalogenide

Schwefelhexafluorid SF₆

Synthese SF₆: S(l) + 3 F₂(g) → SF₆(g) (Schwefelhexafluorid)

Eigenschaften und Verwendung von SF₆

sehr reaktionsträge, sehr guter Isolator

- ⇒ Isolatorgas in Hochspannungsanlagen
- ⇒ Füllgas für Schuhsohlen, mehrfachverglaste Fensterscheiben und Autoreifen
- ⇒ Atmosphärenforschung (Spurengas-Tracing)

Problem: SF₆ ist ein extrem effektives Treibhausgas (23.900mal effektiver als CO₂) mit langer Lebensdauer in der Atmosphäre (ca. 3000 Jahre)

Schwefelchloride

Dichlordisulfan S₂Cl₂ S(l) + Cl₂(g) → S₂Cl₂(l)

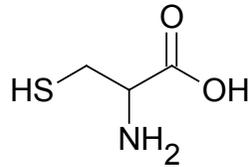
Verwendung: Vulkanisieren von Kautschuk (gutes Lösungsmittel für Schwefel)

Schwefeldichlorid SCl₂ S₂Cl₂(l) + Cl₂(g) → 2 SCl₂(l) (wird durch I₂ katalysiert)

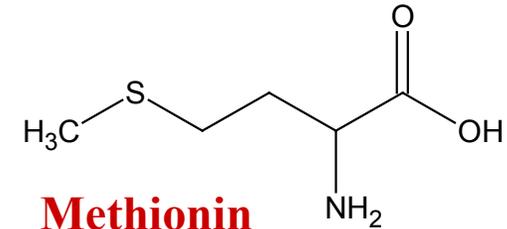
Verwendung: Senfgas-Herstellung im 1. WK SCl₂(l) + 2 C₂H₄(g) → S(C₂H₄Cl)₂(l)

6.10 Biologische Aspekte

Schwefel



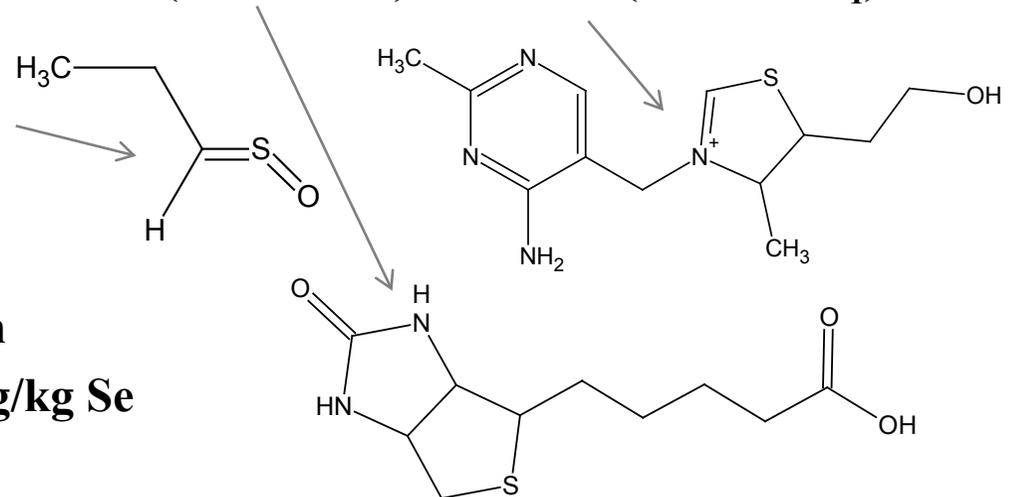
Cystein



Methionin

- **S-haltige Aminosäuren:**

- **Bildung von Disulfidbrücken durch Oxidation von –SH Gruppen**
- **Weitere S-haltige Biomoleküle: Coenzym Biotin (Vitamin H), Thiamin (Vitamin B₁)**
- **Sulfonamide (Penicillin, Cephalosporin)**
- **Reizstoff in Zwiebeln → 1-Sulfinpropan**

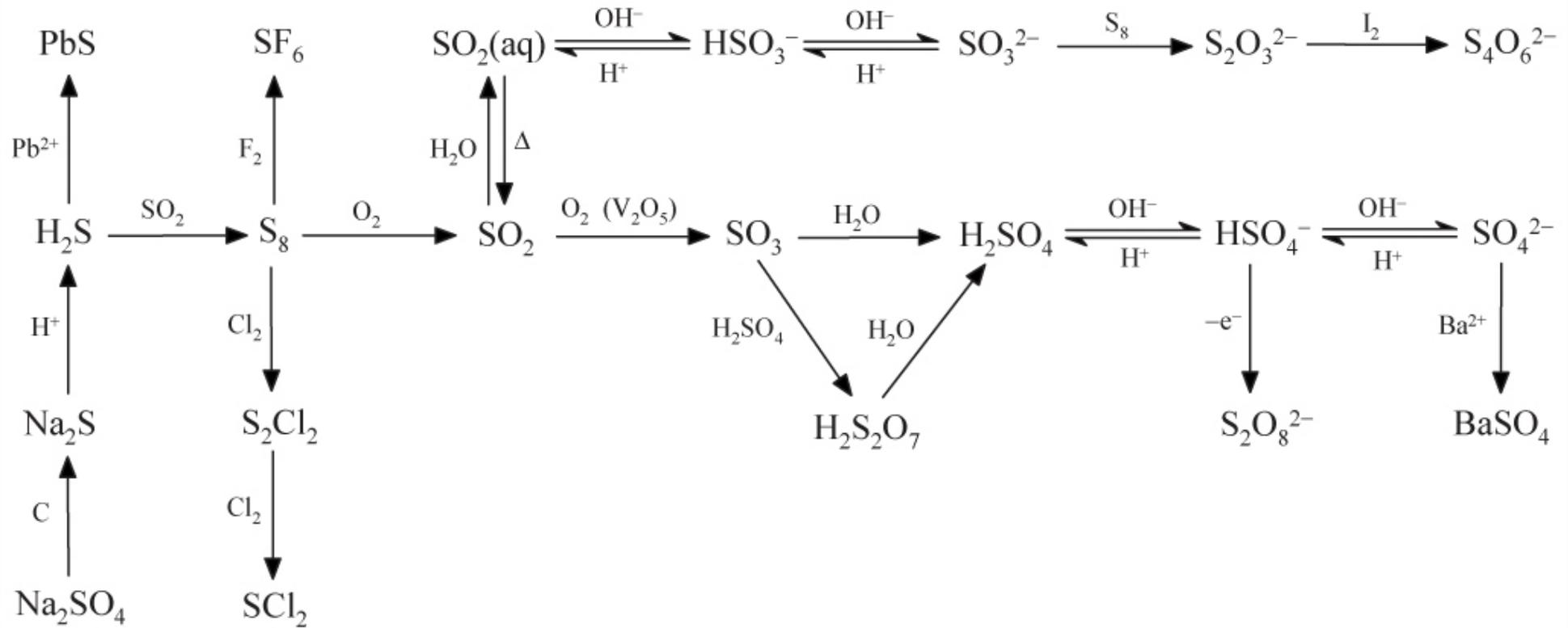


Selen

- **Se-haltige Aminosäuren: Selenmethionin**
- **Selenmangel tritt bei weniger als 0.05 mg/kg Se in der Nahrung auf**
- **Selenverbindungen dienen im Zytoplasma zur Entfernung von Peroxiden**

Übersicht Schwefelchemie

Oxidationsstufen: -II, -I, 0, +I, +II, +III, +IV, +V, +VI



7. Stickstoffgruppe

Gliederung

7.1 Vorkommen

7.2 Gruppeneigenschaften

7.3 Physikalische Eigenschaften

7.4 Darstellung

7.5 Chemisches Verhalten

7.6 Verwendung

7.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

7.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

7.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

7.10 Oxide des Phosphors

7.11 Sauerstoffsäuren des Phosphors

7.12 Arsen, Antimon und Bismut

7.13 Biologische Aspekte

*Gruppe
15 bzw. VA*

7
N
15
P
33
As
51
Sb
83
Bi
115
Uup

„Pentete“

7.1 Vorkommen

Außer Phosphor kommen alle Pentele auch elementar (gediegen) vor

Stickstoff (nitrogenium)

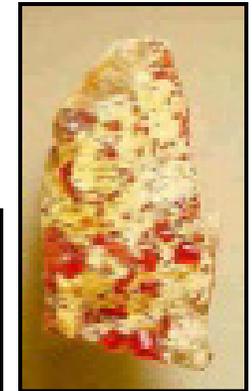
N_2 (78.1% in Luft)
 $NaNO_3$ Chilesalpeter
 KNO_3 Salpeter



Phosphor (phosphoros)

griech.: Lichtträger

$Ca_5(PO_4)_3(OH,F)$ Apatit
 $Ca_3(PO_4)_2$ Phosphorit
 $Fe_3(PO_4)_2 \cdot 8H_2O$ Vivianit



Arsen (arsenikos)

griech. Mineralname

$FeAsS$ Arsenkies
 As_4S_4 Realgar (Rauschrot)
 As_4S_3 (Rauschgelb)



Antimon (antimonium)

Stibium = griech. Mineralname

Sb gediegen
 Sb_2S_3 Grauspiessglanz



Bismut (bismutum)

Wismut = Mutung "in den Wiesen"

Bi gediegen
 Bi_2S_3 Bismutglanz

7.2 Gruppeneigenschaften

Während Stickstoff typische Eigenschaften eines reines Nichtmetalls zeigt, ist Bismut rein metallisch

	N	P	As	Sb	Bi
Ordnungszahl	7	15	33	51	83
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ² 2p ³	[Ne] 3s ² 3p ³	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³
Elektronegativität	3.0	2.1	2.2	1.8	1.7
Ionisierungsenergie [eV]	14.5	11.0	9.8	8.6	7.3
Elektronenaffinität [eV]	-0.3	0.6	0.7	0.6	> 0.7
Charakter der Oxide	sauer	sauer	amphoter	amphoter	basisch
Oxidationsstufen			-3,, +5		

Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilität der Oxidationszahl +3 zu, d.h. die Oxidationsstufe +5 wird instabiler und dementsprechend nimmt die Oxidationskraft zu

7.3 Physikalische Eigenschaften

Nur Stickstoff ist ein Gas, während die anderen Pentele Festkörper sind

	N	P	As	Sb	Bi
Farbe (nichtmetallisch)	farblos	weiß	gelb	gelb	-
Farbe (metallisch)	-	schwarz	stahlgrau	silberweiß	silberweiß
Schmelzpunkt [°C]	-210	44	817*	630	271
Siedepunkt [°C]	-196	280	616**	1635	1580
Leitfähigkeit [$\mu\Omega\cdot\text{cm}$]	-	10^{17}	33	42	120

* bei 27,5 bar; ** bei Normaldruck

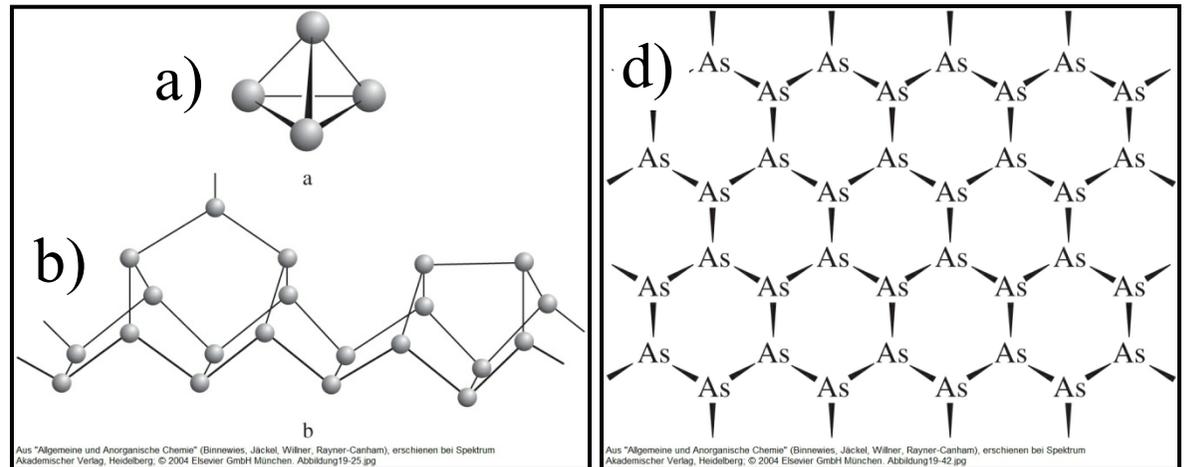
Polymorphie von P, As und Sb

a) Tetraedrisch P_4 , As_4 , Sb_4

b) Rhombisch P, As (schwarz)

c) Amorph P (rot), As (schwarz)

d) Rhomboedrisch P, As, Sb (grau)



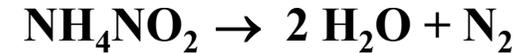
7.4 Darstellung

Technische Methoden

Stickstoff

Lindeverfahren → (allg. Chemie)

Im Labor:



Phosphor



Arsen



Antimon



Bismut



7.5 Chemisches Verhalten

Stickstoff

- Sehr inert, da die $\text{N}\equiv\text{N}$ -Bindung äußerst stabil ist: $\text{N}_2 \rightleftharpoons 2 \text{N}$: $\Delta H^0 = -946 \text{ kJ/mol}$
Die Erdkruste enthält darum oxidische aber kaum nitridische Mineralien
Ausnahme: $\text{Si}_2\text{N}_2\text{O}$ Sinoit (Impactmineral)
- $\text{N}\equiv\text{N}$ ist isoelektronisch mit $\text{C}\equiv\text{O}$, $\text{N}\equiv\text{O}^+$ und $\text{C}\equiv\text{N}^-$

Phosphor

- Weißer Phosphor ist sehr reaktiv und an Luft selbstentzündlich: $\text{P}_4 + 3 \text{O}_2 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6 + \text{hv}$
- Alle anderen Phosphormodifikationen sind viel weniger reaktionsfähig
- Die Bindungsenergie der P-P-Bindung ist wesentlich größer als die der N-N- oder As-As-Bindung \Rightarrow P hat eine ausgeprägte Neigung zur Bildung von Ketten und Ringen

Arsen, Antimon und Bismut

- Thermodynamisch stabil sind die grauen, metallischen Modifikationen von As und Sb, d.h. die nichtmetallischen Modifikationen wandeln sich schon bei RT in die metallischen um
- As, Sb und Bi sind bei RT an Luft stabil, erst beim starken Erhitzen verbrennen sie zu den Trioxiden Me_2O_3

7.6 Verwendung

Stickstoff

- Inertgas für die Synthesechemie
- Düngemittel: Ammoniumverbindungen und Nitrate
- Schaumbildner: Sahne, Eischnee
- InN/GaN in UV-A und blau-emittierenden Leuchtdioden

Phosphor

- Zündhölzer: Reibfläche P_{rot} + Glaspulver, Zündholzkopf $KClO_3 + S$
- Düngemittel: Phosphate
- Pflanzenschutzmittel

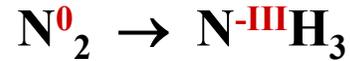
Arsen, Antimon und Bismut

- GaAs/GaSb-Solarzellen
- GaAs in IR-A und rot-emittierende Leuchtdioden
- Als Bestandteile niedrigschmelzender Legierungen, z.B. im Wood'schen Metall (50% Bi, 25% Pb, 12.5% Sn, 12.5% Cd) \Rightarrow schmilzt bei 70 °C

7.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

Reaktionen des Stickstoffs

a) Stickstofffixierung



b) Bildung von Nitriden



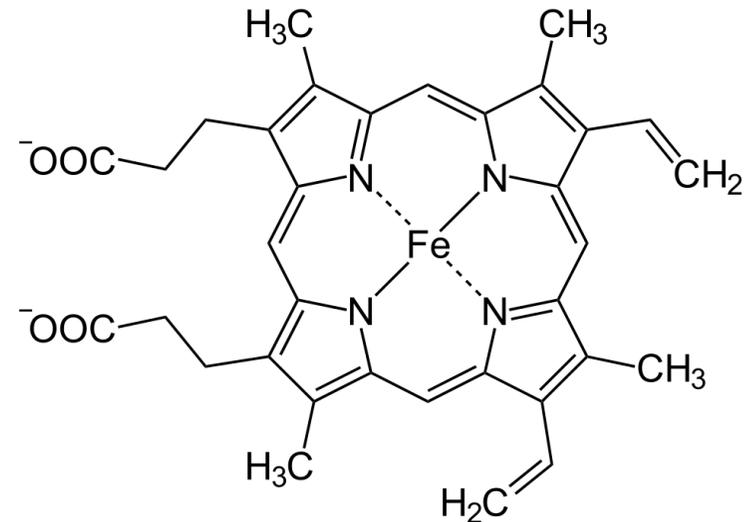
c) Komplexligand

Fe-Komplexe

Nitride Imide Amide



Hydrolyse mit H_2O



Häm b

7.7 Chemie des elementaren Stickstoffs

Nitride mit Diamantstruktur (III-V Halbleiter)

Mit Elementen der III. Hauptgruppe: BN, AlN, GaN, InN, BiN

Metallische Nitride (Einlagerungsverbindungen)

- Typische Zusammensetzungen sind etwa MN, M₂N, M₄N
- Es existieren analoge Carbide und Boride

Nitride	T _m [°C]	Mohs-Härte	Carbide	T _m [°C]	Mohs-Härte
TiN	3220	8-9	TiC	3410	8-9
ZrN	3250	8	ZrC	3800	8-9
TaN	3360		TaC	4150	

(TaC und HfC besitzen den höchsten Schmelzpunkt)

Eigenschaften

Herstellung

- sehr große Härte
 - chemisch inert
 - leitfähig
 - Opaque
- Nitridierung metallischer Werkstoffe durch
- Heizen in NH₃-Atmosphäre
- Salzbäder (Cyanate)
- Plasmabehandlung (Glimmentladung in N₂-Atmosphäre)

7.8 Wasserstoffverbindungen des Stickstoffs

Bei RT sind Ammoniak NH_3 , Hydrazin N_2H_4 , und Stickstoffwasserstoffsäure HN_3 stabil.

NH_3 Ammoniak

Darstellung:

- Natur: N_2 -Assimilation durch Mikroorganismen
- Technisch: $\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$ Haber-Bosch-Verfahren
- Labor: $\text{NH}_4\text{Cl} \xrightarrow{> 350^\circ\text{C}} \text{NH}_3 + \text{HCl} \xrightarrow{< 350^\circ\text{C}} \text{NH}_4\text{Cl}$ (scheinbare Sublimation)

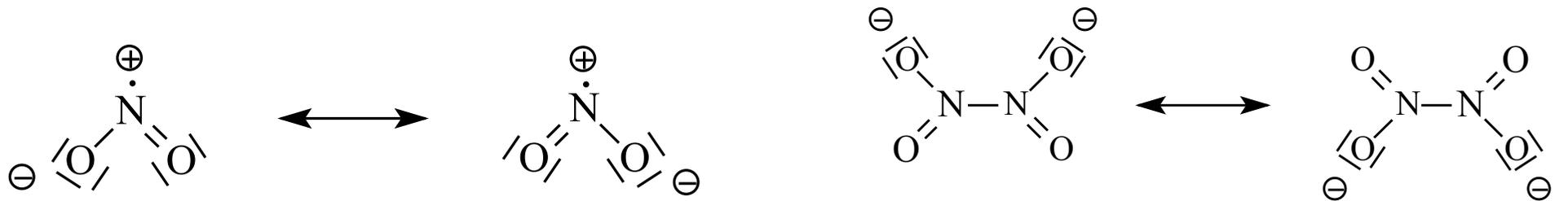
Eigenschaften:

- Polares Lösungsmittel ($T_m = -78^\circ\text{C}$, $T_b = -33^\circ\text{C}$), dass Alkalimetalle löst und Elektronen solvatisiert: $\text{NH}_3(\text{l}) + \text{Na}(\text{s}) \rightarrow [\text{Na}(\text{NH}_3)_n]^+ + [\text{e}(\text{NH}_3)_m]^-$ (blau)
- Gute Löslichkeit in Wasser durch die Ausbildung von Wasserstoffbrücken
- Autoprotolyse: $2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_2^- + \text{NH}_4^+ \quad K = 1.0 \cdot 10^{-30}$
- Zersetzung
Thermisch: $2 \text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{H}_2$
Oxidativ: $4 \text{NH}_3 + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O}$

7.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Stickstoffoxide und -sauerstoffsäuren

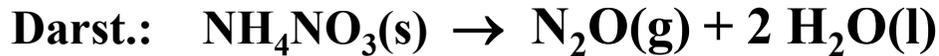
Oxidationsstufe	Oxide	Säuren	Salze	Anion
+I	N_2O	$H_2N_2O_2$	Hyponitrite	$N_2O_2^{2-}$
+II	NO, N_2O_2			
+III	N_2O_3	HNO_2	Nitrite	NO_2^-
+IV	NO_2, N_2O_4			
+V	N_2O_5	HNO_3	Nitrate	NO_3^-



7.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Darstellung, Eigenschaften und Bedeutung ausgewählter Oxide

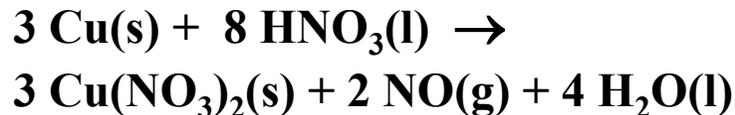
N₂O (Distickstoffoxid, Lachgas)



Eigensch.: farblos, wenig reaktiv,
isoelektronisch zu CO₂

Medizinische Bedeutung: Anästhetikum

NO, N₂O₂ (Stickstoffmonoxid)

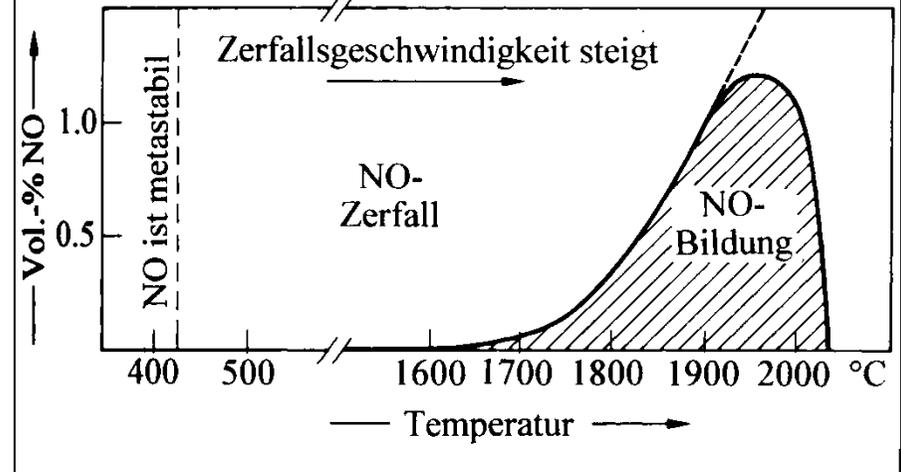


Eigensch.: farblos, Radikal, sehr reaktiv, leichte Bildung von $[\text{N}\equiv\text{O}]^+$ (Nitrosylkationen)

Biologische Bedeutung:

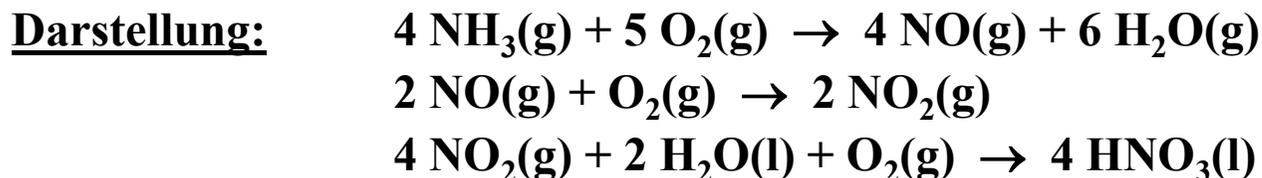
- Entspannt glattes Muskelgewebe, erweitert Blutgefäße (Blutdrucksenker), löst Gebärmutterkontraktionen und Erektionen aus, unterstützt die Gedächtnis- und Magenfunktion (Neurotransmitter)
- NO-Quelle: Nitroglycerin (Herzmedikamente), Stickstoffmonoxid-Synthetase (aus Arg)

Temperaturabhängigkeit der Stickstoffmonoxid-Ausbeute bei der Synthese aus Luft



7.9 Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs

Sauerstoffsäuren des Stickstoffs: HNO_3 (Salpetersäure)

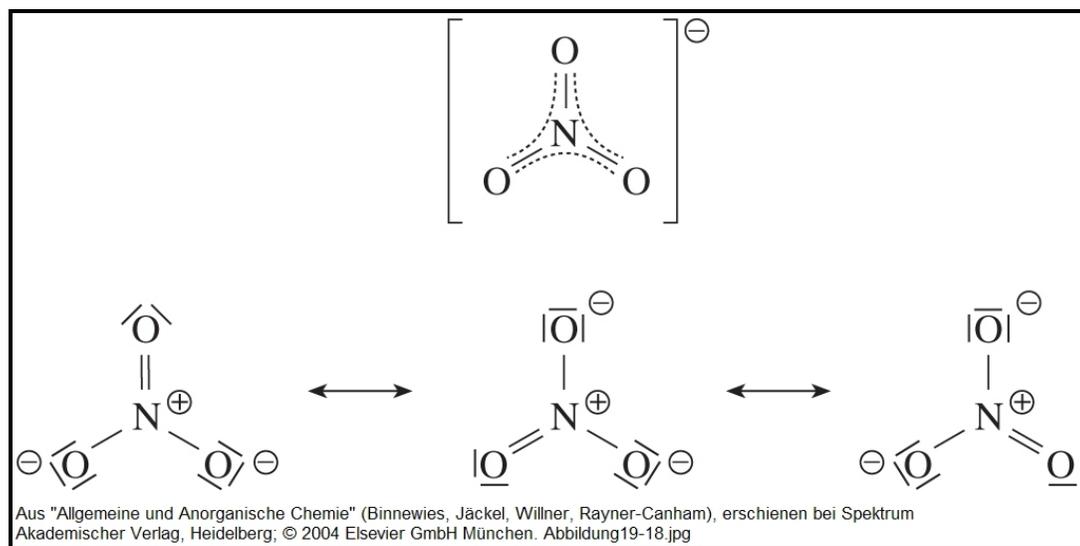
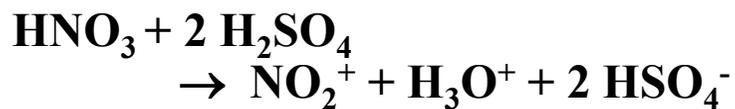


Eigenschaften:

- Zersetzung durch Licht: $4 \text{HNO}_3 \rightarrow 4 \text{NO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ (Aufbewahrung in braunen Fl.)
- starkes Oxidationsmittel, das Cu, Ag und Hg ($E^0 < 0.96 \text{ V}$), aber nicht Au und Pt löst

Bedeutung:

- Weltjahresproduktion ca. 30 Mio. t
- zur Herstellung von Düngemitteln $\rightarrow \text{NH}_4\text{NO}_3$
- zur Sprengstoffherstellung als Nitriersäure



7.10 Oxide des Phosphors

Von Bedeutung sind P_4O_6 und P_4O_{10}

Darstellung

- $\text{P}_4(\text{s}) + 3 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_6(\text{s}) \quad \Delta H^0 = -2270 \text{ kJ/mol}$
- $\text{P}_4(\text{s}) + 5 \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}(\text{s}) \quad \Delta H^0 = -3010 \text{ kJ/mol}$

Eigenschaften

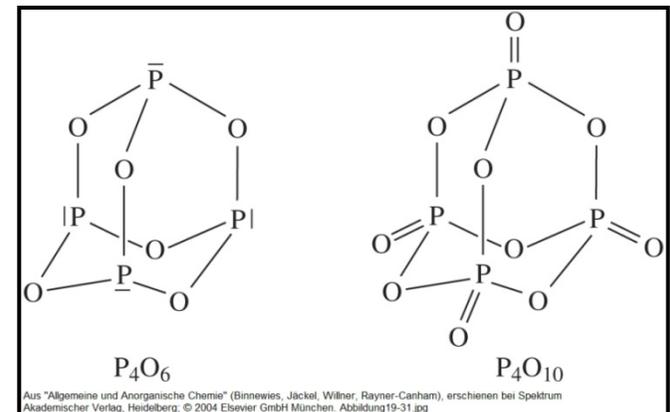
- Phosphoroxide reagieren heftig mit Wasser (Verwendung als Trocknungsmittel)



- Im Gegensatz zu N_2O_5 ist P_4O_{10} kein Oxidationsmittel

Strukturen

- Leiten sich vom P_4 ab
- Adamantanartige Käfige
- P_4S_{10} ist analog zu P_4O_{10} aufgebaut



7.11 Sauerstoffsäuren des Phosphors

Phosphorsäure und Phosphate

Darstellung der Phosphorsäure

Technisch: Apatit \rightarrow P₄ \rightarrow P₄O₁₀ \rightarrow H₃PO₄

Labor: Ca₃(PO₄)₂(s) + 3 H₂SO₄(aq) \rightarrow 3 CaSO₄(s) + 2 H₃PO₄(aq)

Eigenschaften der Phosphorsäure

- 100%-ige Phosphorsäure: farblose, wasserklare, harte, geruchlose, in Wasser äußerst leicht lösliche Kristalle (T_m = 42.3 °C)
- im Handel 85%-ige Lösung (T_m = 21.1 °C)
- Dreibasige mittelstarke Säure, die drei Reihen von Salzen bildet:



(Primäre Phosphate: Dihydrogenphosphate)



(Sekundäre Phosphate: Hydrogenphosphate)



(Tertiäre Phosphate: Phosphate)

7.11 Sauerstoffsäuren des Phosphors

Verwendung der Phosphate

Primäre Phosphate reagieren schwach sauer:

- Phosphatierung von Stahloberflächen
- In Backpulvern: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$
- Als Doppelsuperphosphat-Dünger:
 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2 + 4 \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow 3 \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$

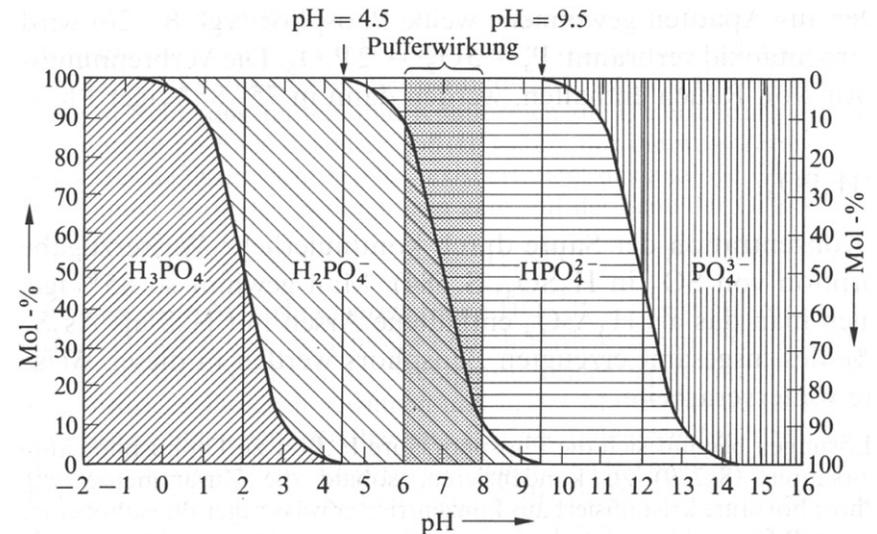
Sekundäre Phosphate reagieren schwach alkalisch:

- Im Blut als Puffer: $\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_4^{2-}$
- Emulgator und Stabilisator in Lebens- und Futtermitteln: Na_2HPO_4

Tertiäre Phosphate reagieren stark alkalisch:

- Bestandteil von Reinigungsmitteln für Geschirrspüler: $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

Abhängigkeit der Ionenkonzentration vom pH-Wert in einer Phosphorsäure-(Phosphat)-Lösung



7.12 Arsen, Antimon und Bismut

Wasserstoffverbindungen

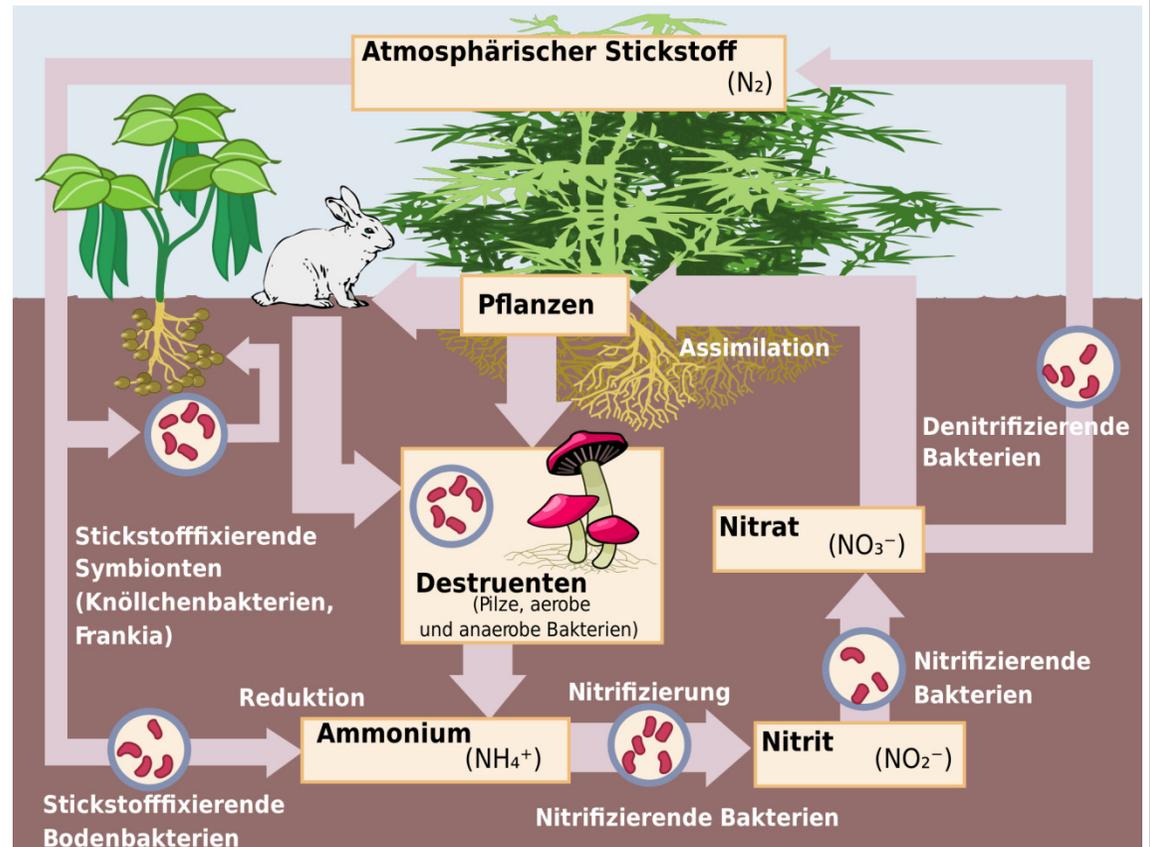
- Die Stabilität der gasförmigen Hydride NH_3 , PH_3 , AsH_3 , SbH_3 , BiH_3 nimmt mit steigender Ordnungszahl ab: SbH_3 und BiH_3 sind thermisch instabil
- Arsenhydrid (Arsan) AsH_3 ist ein farbloses, äußerst giftiges Gas ($T_b = -62\text{ °C}$)
⇒ Abscheidung als Arsenspiegel (thermische Zersetzung bzw. unvollständige Oxidation mit Luftsauerstoff) wird zum Nachweis von As verwendet (**Marshsche Probe**)

Sauerstoffverbindungen

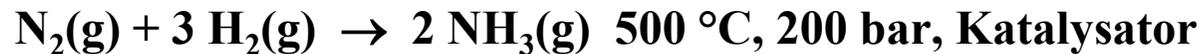
- Durch Verbrennung der Elemente:
 $2 \text{Me} + 3 \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{Me}_2\text{O}_3$ (As_2O_3 und Sb_2O_3 zeigen Polymorphie)
- $\text{As}_2\text{O}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{H}_3\text{AsO}_3$ (Arsenige Säure)
- Alle Verbindungen von As und Sb sind stark giftig!
- $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) ist ein schneller Szintillator (Konversion von Röntgenstrahlung in sichtbares Licht ($\lambda_{\text{max}} = 480 \text{ nm}$, $\tau = 300 \text{ ns}$))

7.13 Biologische Aspekte

Stickstoff(kreislauf): Die zentrale Rolle spielt die Stickstofffixierung, also die Umwandlung des inerten elementaren Stickstoffs in bioverfügbare Verbindungen!



Technisch:



Biotisch:



Abiotisch:

Bildung von Stickoxiden bei Verbrennungen oder Blitzschlag

7.13 Biologische Aspekte

Phosphate

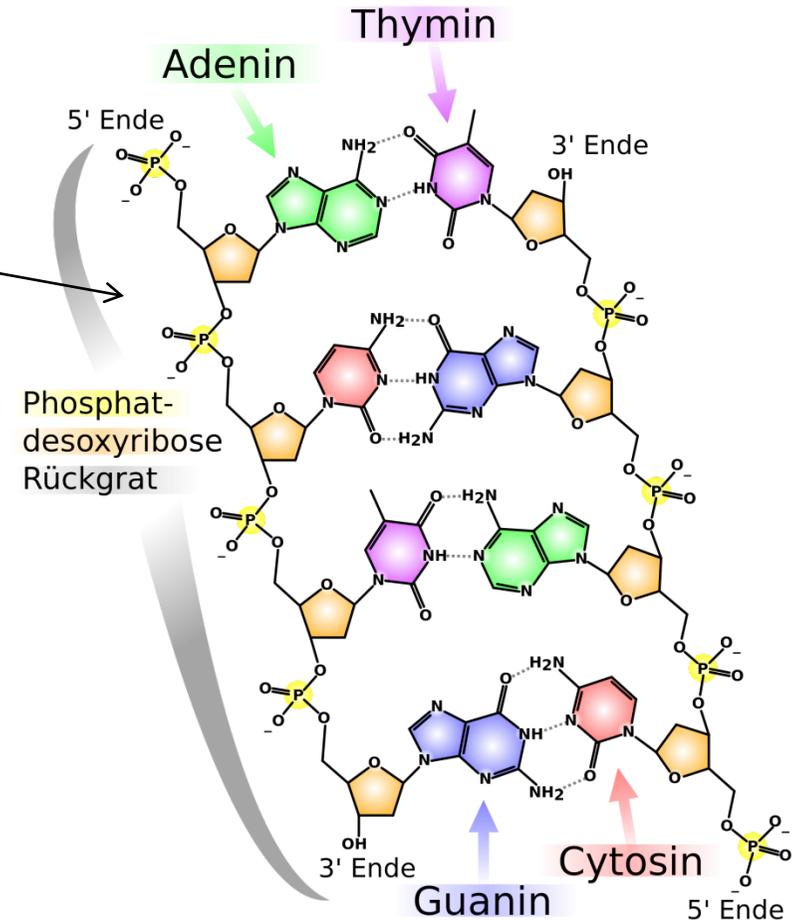
- Phosphor bzw. Phosphat ist für alle Lebewesen essentiell, da es Bestandteil des Erbguts (DNA, RNA) sowie der Energiespeichermoleküle (ATP, ADP) ist.
- Phosphor ist der Wachstumsbegrenzungsfaktor in jedem Ökosystem!

Vorkommen von Phosphat auf der Erde

Erboden	$150 \cdot 10^9$ t
Ozeane	$150 \cdot 10^9$ t
Biomasse (terrestrisch)	$2 \cdot 10^9$ t
Biomasse (marin)	$120 \cdot 10^6$ t

Jährliche Verluste der marinen Biosphäre durch Sedimentation am Meeresgrund $\sim 15 \cdot 10^6$ t

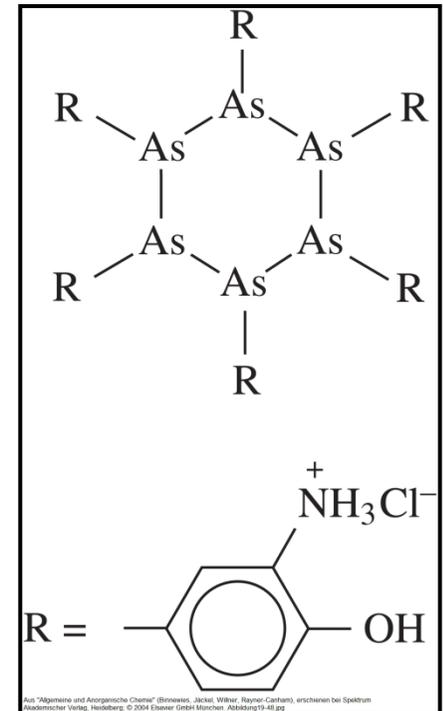
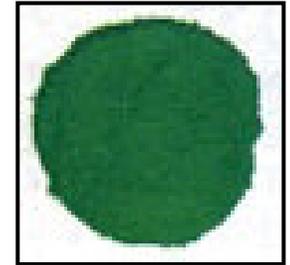
Jährlicher Abbau an Phosphatmineralien $\sim 75 \cdot 10^6$ t \rightarrow Eutrophierung



7.13 Biologische Aspekte

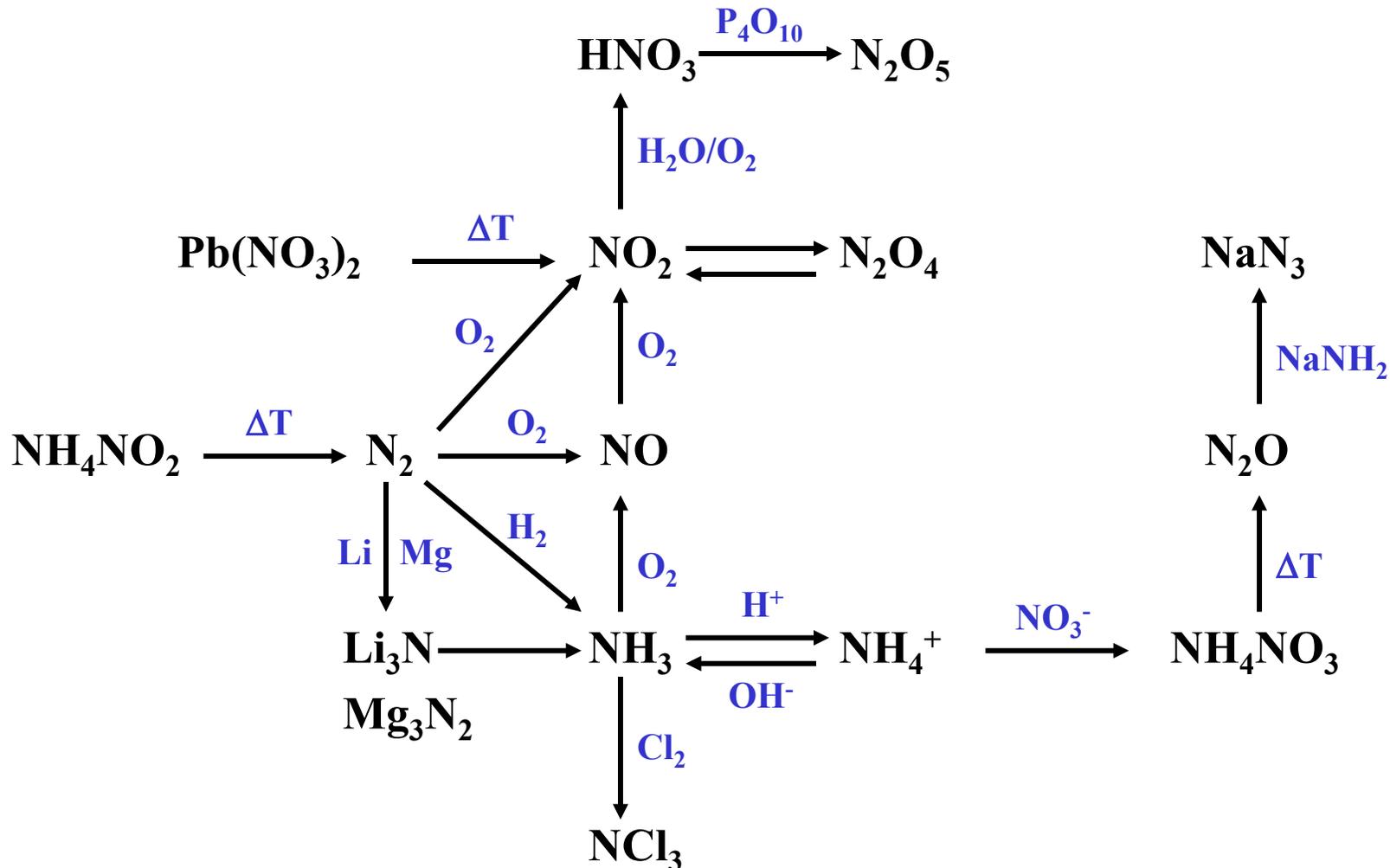
Arsen

- As ist in Spuren essentiell (Tagesbedarf 10 – 25 µg), aber in größeren Mengen sehr toxisch, da es eine Vielzahl von Enzymen blockiert
- Das Pigment Schweinfurter Grün $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$ wurde im 19. Jhdt. zum Anstrich von Tapeten verwendet. Schimmelpilze setzen daraus $\text{As}(\text{CH}_3)_3(\text{g})$ frei
⇒ Vergiftung von Napoleon Bonaparte im Exil auf St. Helena (Südatlantik) im Jahre 1821?
- Eine Organoarsenverbindung mit dem Namen „Salvarsan“ wurde im frühen 20. Jhdt. zur Behandlung der Syphilis verwendet (Paul Ehrlich 1909)
⇒ Eines der ersten Antibiotika mit hervorragender Heilwirkung und geringen Nebenwirkungen



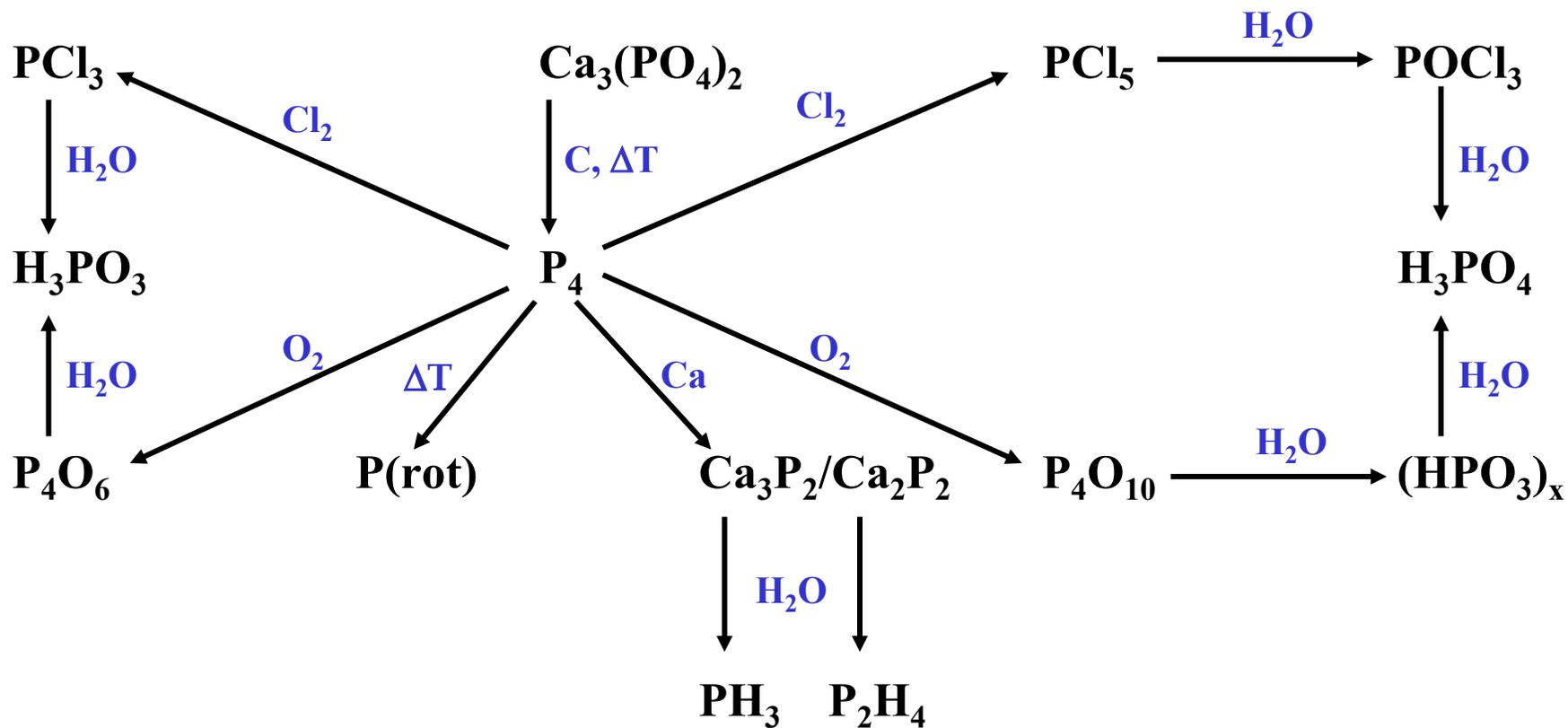
Übersicht Stickstoffchemie

Oxidationsstufen: -III, -II, 0, +I, +II, +III, +IV, +V



Übersicht Phosphorchemie

Oxidationsstufen: -III, -II, 0, +I, +III, +V



8. Kohlenstoffgruppe

Gliederung

- 8.1 Vorkommen
- 8.2 Gruppeneigenschaften
- 8.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen
- 8.4 Darstellung und chemisches Verhalten
- 8.5 Technische Verwendung
- 8.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen
- 8.7 Der Treibhauseffekt
- 8.8 Siliciumdioxid SiO_2
- 8.9 Silicate
- 8.10 Gläser
- 8.11 Keramische Werkstoffe
- 8.12 Siliciumnitrid
- 8.13 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen
- 8.14 Biologische Aspekte

Gruppe
14 bzw. IVA

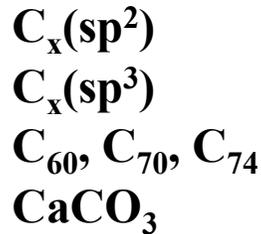
6 C
14 Si
32 Ge
50 Sn
82 Pb
114 Uuq

„Tetrele“

8.1 Vorkommen

Kohlenstoff kommt auch gediegen als Diamant und Graphit vor, während Si, Ge, Sn und Pb fast ausschließlich in oxidischen und sulfidischen Erzen vorkommen (selten elementar)

Kohlenstoff (carbon)



Graphit
 Diamant
 Fullerene (in Ruß)
 Kalk, Marmor, Kreide



Silicium (silex)

lat.: Kieselstein



Quarz



Germanium (germania)

lat.: Deutschland

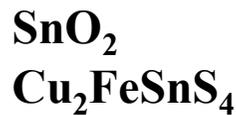


Argyrodit
 Germanit



Zinn (stannin)

lat.: Zinnkies



Zinnstein
 Zinnkies



Blei (plumbum)

lat.: Blei



Bleiglanz
 Weißbleierz



8.2 Gruppeneigenschaften

Während Diamant noch typische Eigenschaften eines reines Nichtmetalls zeigt, ist Blei rein metallisch

	C	Si	Ge	Sn	Pb
Ordnungszahl	6	14	32	50	82
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ² 2p ²	[Ne] 3s ² 3p ²	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ²	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ²	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Elektronegativität	2.5	1.7	2.0	1.7	1.6
Ionisierungsenergie [eV]	11.3	8.1	7.9	7.3	7.4
E_{Bindungsenth. X-X} [kJ/mol]	330	225			
E_{Bindungsenth. X-O} [kJ/mol]	358	465			
E_{Bindungsenth. X-H} [kJ/mol]	416	322			
Oxidationsstufen	+2,+ 4, -4		+2,+ 4		

Mit steigender Ordnungszahl nimmt die Stabilität der Oxidationszahl +4 ab und die der Oxidationsstufe +2 zu ⇒ Zunahme der Oxidationskraft der vierwertigen Oxidationsstufe

CO ist ein Reduktionsmittel

CO₂ ist stabil

PbO₂ ist ein Oxidationsmittel

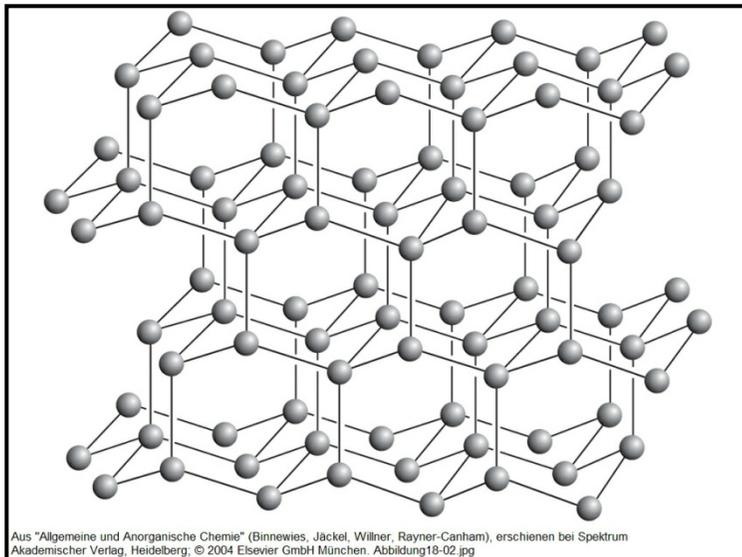
PbO ist stabil

8.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen

Diamant

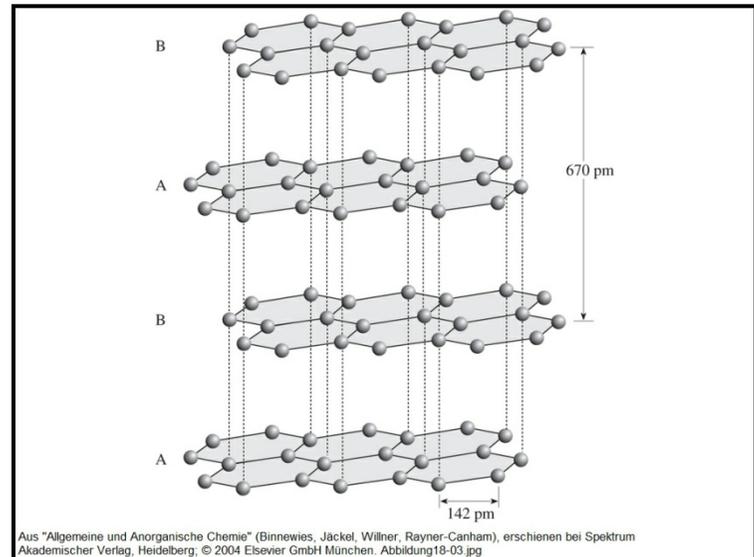
- kristallisiert kubisch (Zinkblende-Typ)
- sp^3 -Hybridisierung, CN = 4
- $d_{C-C} = 155 \text{ pm}$
- große Bandlücke $E_g = 5.4 \text{ eV}$, Isolator
- härtestes Material überhaupt
- Dichte = 3.51 g/cm^3
- hohe Wärmeleitfähigkeit $\sim 2 \cdot 10^3 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$

Weltjahresproduktion 2005 ~ 10 t natürlicher und 20 t künstlicher Diamant



Graphit

- kristallisiert hexagonal
- sp^2 -Hybridisierung, CN = 3
- $d_{C-C} = 141 \text{ pm}$, $d_{\text{Schicht}} = 335 \text{ pm}$
- geringe Bandlücke, elektrischer Leiter
- leichte Spaltbarkeit
- Dichte = 2.26 g/cm^3
- gute Wärmeleitfähigkeit



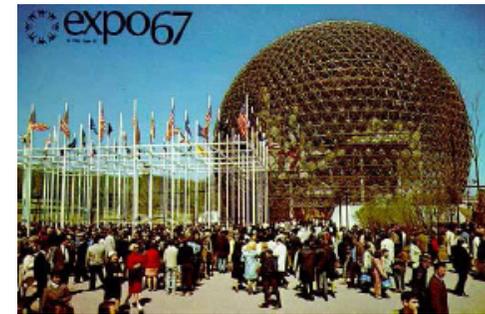
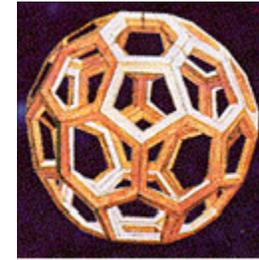
8.3 Allotrope Kohlenstoff-Modifikationen

Fullerene

Leonardo da Vinci (1452 -1519) konstruierte als Erster gekappte Ikosaeder mit 60 Ecken

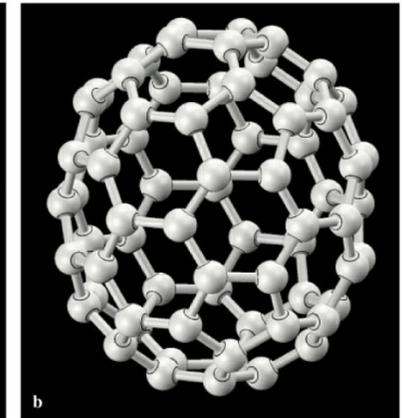
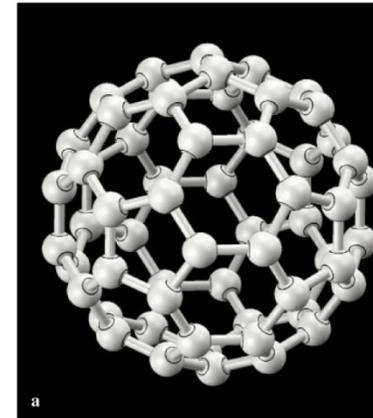
Richard Fuller Buckminster patentierte 1954 den geodätischen Dom als Dachkonstruktion

Der sogenannte Eurofussball besteht aus 20 weißen Sechsecken und 12 schwarzen Fünfecken



C60

C70



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung18-04.jpg

Zeittafel Fullerene

- 1966 Postulat der Kohlenstoff-Hohlkugeln
- 1970 Theoretische Voraussage der C₆₀ Moleküle
- 1985 Nachweis von C₆₀ durch Laserbestrahlung von Graphit im He-Strom bei 2500 °C
- 1990 Synthese präparativer Mengen von C₆₀ und C₇₀
- 1996 Chemie-Nobelpreis für die Entdeckung

8.4 Darstellung und chemisches Verhalten

Technische Methoden zur Darstellung und Verhalten gegenüber Säuren und Basen

Kohlenstoff (Diamant)

- Hochdrucksynthese: 50 – 100 kbar, 1500 – 1800 °C, Fe/Co/Ni-Katalysator
- Diamant und Graphit werden von nicht-oxidierenden Säuren und Basen nicht angegriffen

Silicium (Diamantstruktur)

Synthese:

1. Elektrothermische Reduktion: $\text{SiO}_2 + 2 \text{C} \rightarrow \text{Si} + 2 \text{CO}$ bei 2000 °C
2. Destillative Reinigung: $\text{Si} + 3 \text{HCl} \rightarrow \text{HSiCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{Si} + 3 \text{HCl}$
3. Zonenschmelzverfahren Verunreinigungen reichern sich in Schmelze an

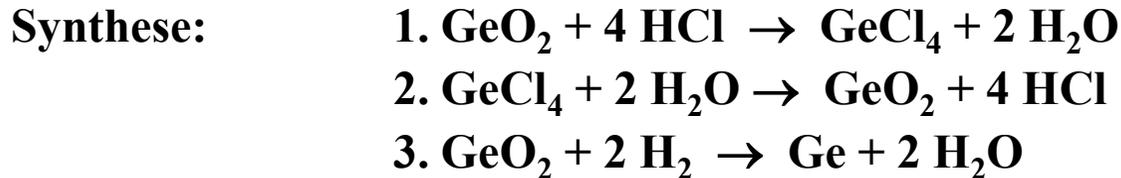
Eigenschaften

- $\text{Si} + 2 \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + 2 \text{H}_2$
- Reagiert nicht mit Säuren (trotz des negativen Standardpotentials) \Rightarrow Passivierung

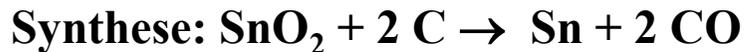
8.4 Darstellung und chemisches Verhalten

Technische Methoden zur Darstellung und Verhalten gegenüber Säuren und Basen

Germanium (Diamantstruktur)



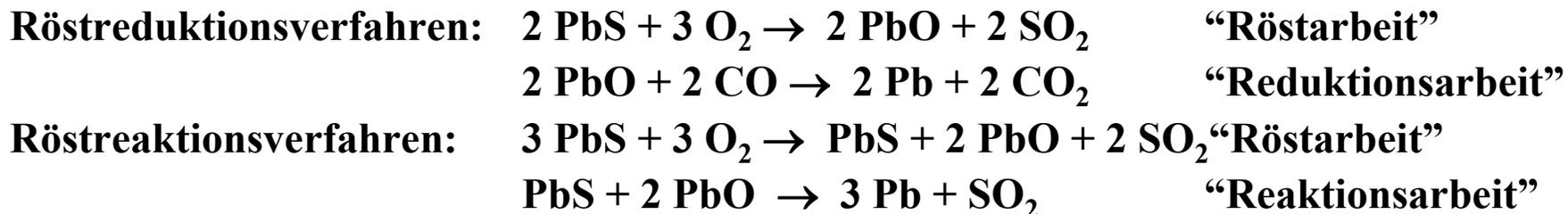
Zinn (graue α -Modifikation hat Diamantstruktur)



Eigenschaften: wird von starken Säuren und Basen angegriffen

- $\text{Sn} + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{SnCl}_2 + \text{H}_2$
- $\text{Sn} + 4 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{OH}^- \rightarrow [\text{Sn}(\text{OH})_6]^{2-} + 2 \text{H}_2$

Blei (kubisch-dichteste Packung)



8.5 Technische Verwendung

Kohlenstoff

- C (sp³) **Diamant: Schneidewerkzeuge, Schmucksteine, Achslager**
- C (sp²) **Graphit: Schmierstoffe, Elektrodenmaterial, Bleistifte**

Silicium, Germanium

- **Si: Halbleiter, Solarzellen, Photodioden, Si-Chemie (Silikone)**
- **Ge: Halbleiter, IR-Detektoren, Leuchtstoffe (Mg₂Ge₂O₁₁F₂:Mn⁴⁺), Glasfasern**

Zinn, Blei

- **Sn: Weißblech, Tischgeschirr (historisch), Weichlot (40 – 70% Sn, 60 – 30% Pb)**
- **Pb: Bleirohre, Bleilettern, Munition, Kraftstoffzusatz, Rostschutzfarbe (Mennige Pb₃O₄), PVC-Stabilisatoren**

Bleiakkumulatoren



Anforderung: 400 – 450 A über 30 s!

8.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Carbide sind Verbindungen des Kohlenstoffs mit Metallen und Halbmetallen, in denen Kohlenstoff der elektroneigere Partner ist

Kovalente Carbide

Siliciumcarbid: $\text{SiO}_2 + 3 \text{C} \rightarrow \text{SiC} + 2 \text{CO}$ bei 2200 °C

Borcarbid: B_{13}C_2

Salzartige Carbide

Acetylide: $\text{CaC}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2 + \text{H-C}\equiv\text{C-H}$

Methanide: $\text{Al}_4\text{C}_3 + 12 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{Al(OH)}_3 + 3 \text{CH}_4$

Allenide: $\text{Li}_4\text{C}_3 + 4 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 4 \text{LiOH} + \text{H}_2\text{C}=\text{C}=\text{CH}_2$

$\text{CaO} + 3 \text{C} \rightarrow \text{CaC}_2 + 2 \text{CO}$

$\downarrow \text{N}_2$
 $\text{CaCN}_2 + \text{C}$

(Kalkstickstoff)

$\downarrow 3 \text{H}_2\text{O}$

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

Metallische Carbide

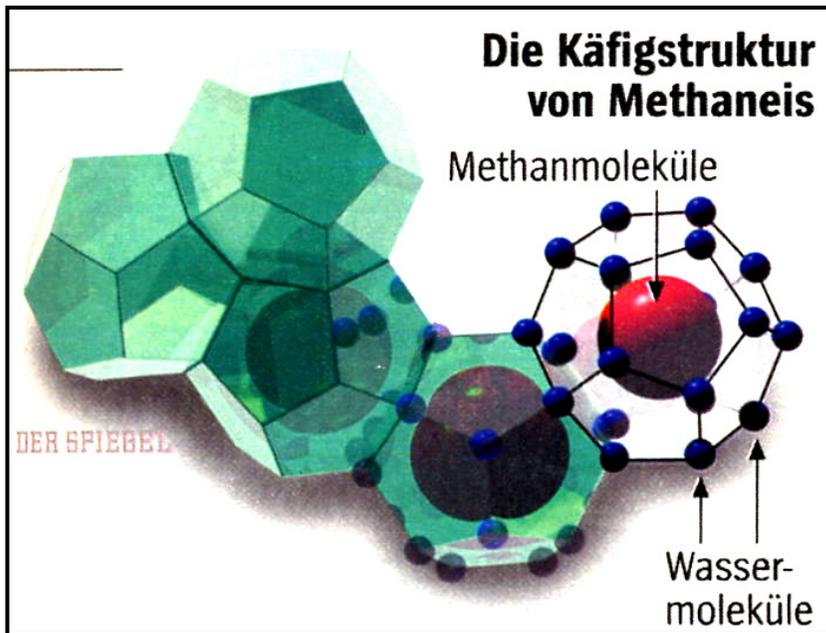
Einlagerungsverbindungen, bei denen Kohlenstoffatome in die Kristallstruktur des Metalls eingelagert sind:

- **Wolframcarbid WC** \Rightarrow Schneidewerkzeuge
- **Eisencarbid (Cementit) Fe_3C** \Rightarrow Mikrokristalle in Stahl

8.6 Exkurs: Methanhydrat

CH₄ bildet mit H₂O unter hohem Druck bei 0 – 5 °C sogenannte Clathrate, bei denen Methan- von Wassermolekülen eingeschlossen sind (Einschlussverbindungen)

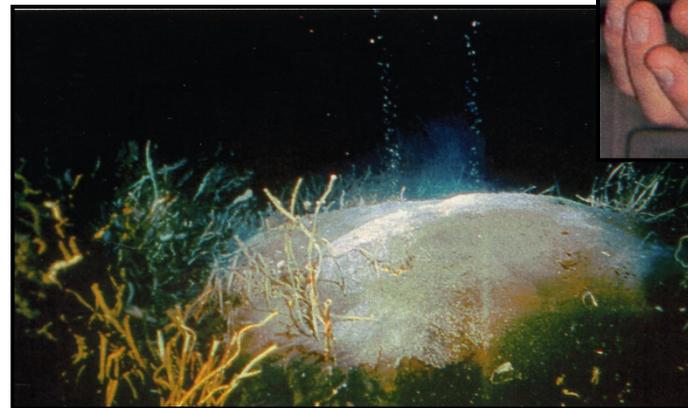
⇒ ca. 10 – 15 Trillionen Tonnen Methan lagern in dieser Form im Permafrostboden und in der Tiefsee (mehr Kohlenstoff als in allen fossilen Brennstofflagerstätten)



brennender Methaneisklumpen

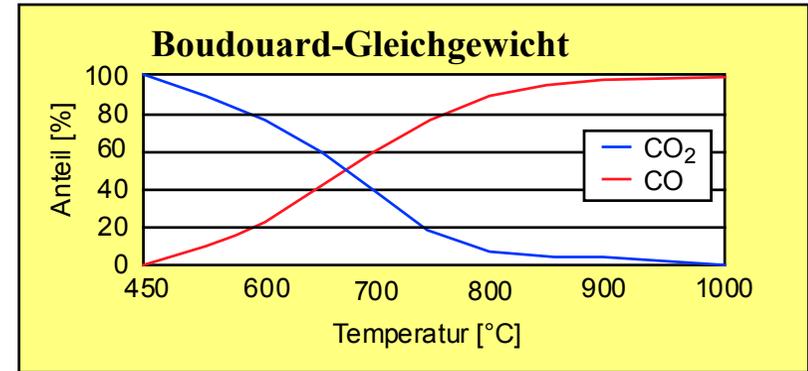
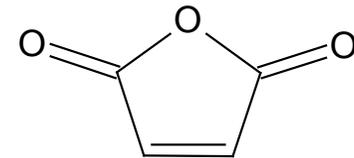
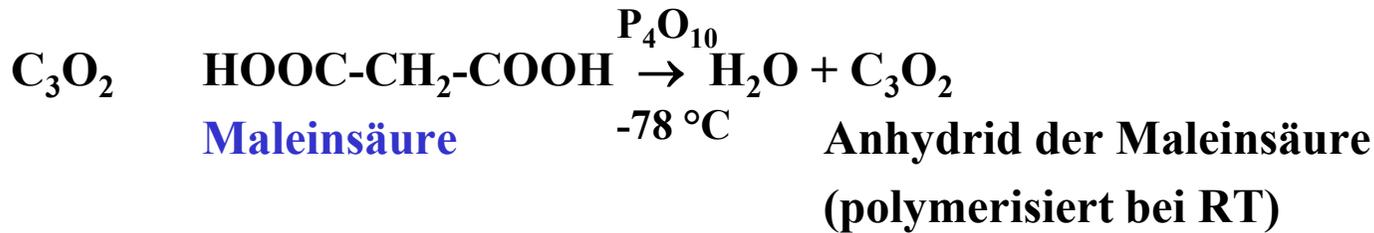
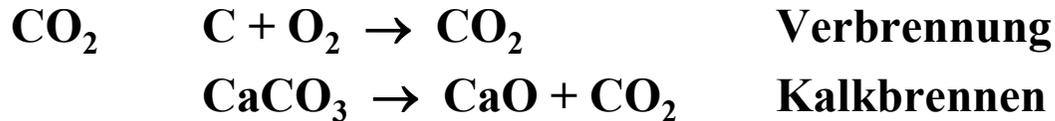
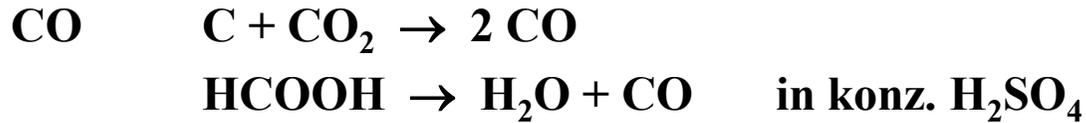


Methaneis am Meeresgrund



8.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Sauerstoffverbindungen



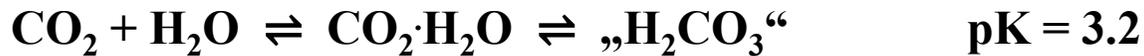
Oxid	C≡O	O=C=O	O=C=C=C=O
T _m [°C]	-199	-	-111
T _b [°C]	-192	-78(sublimiert)	7
ν [cm ⁻¹]	2145	1318, 2349	2200, 2290
d _{C-C} [pm]	-	-	128
d _{C-O} [pm]	113	116	116

8.6 Anorganische Kohlenstoffverbindungen

Kohlendioxid, Kohlensäure, Carbonate und Hydrogencarbonate

CO₂ lässt sich leicht verflüssigen und sublimiert bei Normaldruck bei -78 °C

Bei RT und Normaldruck lösen sich 0.9 l CO₂ in 1 l H₂O:



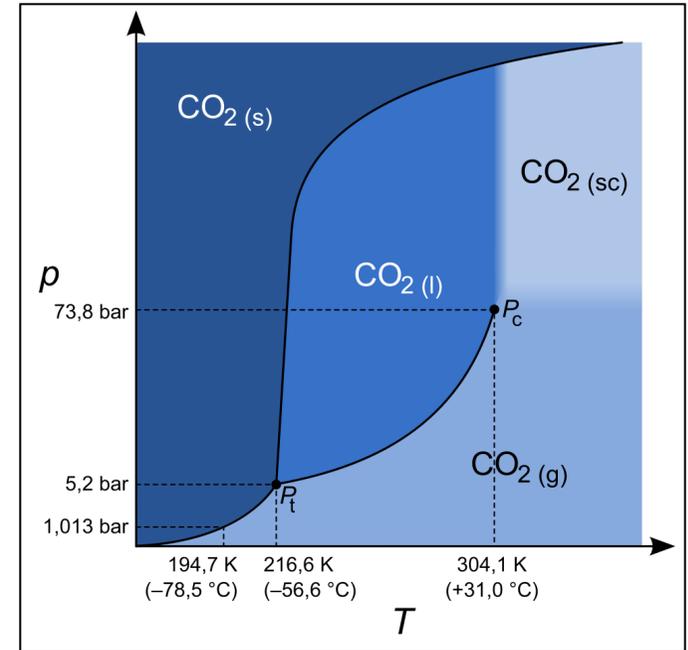
CO₂-Hydrat Kohlensäure



Hydrogencarbonate



Carbonate



Carbonat	MgCO ₃	CaCO ₃	SrCO ₃	BaCO ₃
Mineralname	Magnesit	Calcit, Aragonit	Strontianit	Witherit
Zersetzung bei [°C]	540	908	1270	1420

8.7 Der Treibhauseffekt

Treibhauseffekt: Reabsorption der von schwarzen Körpern emittierten IR-Strahlung durch kleine mehratomige Moleküle (CO₂, H₂O, CH₄, N₂O, O₃) in der Atmosphäre

	Venus	Erde	Mars	<u>Strahlungshaushalt des Systems Erde-Atmosphäre</u>		
				100% Einstrahlung	30% Reflexion	70% Abstrahlung im IR-Bereich
N ₂ [%]	3.5	78.1	2.7			
Ar [%]	< 0.001	0.93	1.6			
O ₂ [%]	< 0.001	20.95	0.15			
H ₂ O [%]	< 0.001	< 3	0.03			
CO ₂ [%]	96.5	0.036	95.3			
p [bar]	92	1.0	0.007			
T [°C]	482	15	-55			

H₂O und CO₂ sind zur Zeit die maßgeblichen Treibhausgase **Erdoberfläche**

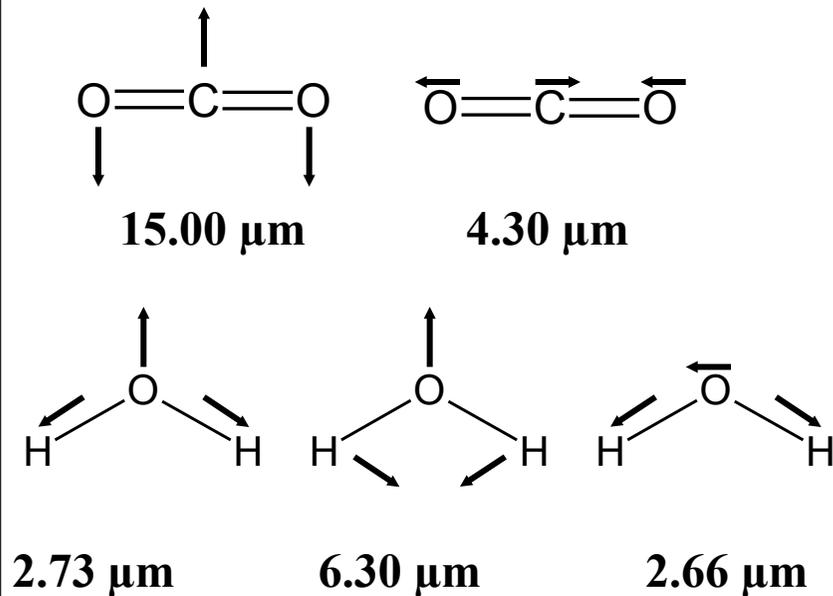
(CH₄, O₃, N₂O, FCKWs ~ 10% Anteil am Treibhauseffekt)

CO₂ wurde im Laufe der Erdgeschichte durch die Bildung von Carbonatsedimenten und fossiler Brennstoffe fast vollständig aus der Erdatmosphäre entfernt!

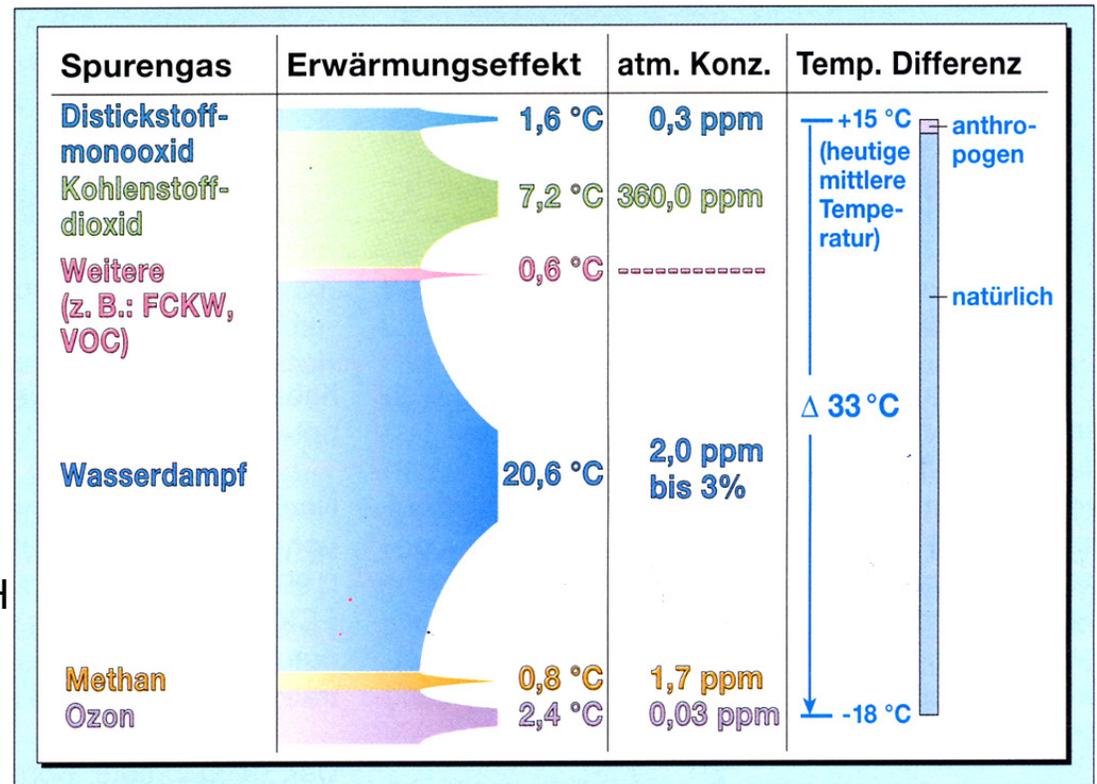
8.7 Der Treibhauseffekt

Durch den Treibhauseffekt liegt die mittlere Temperatur an der Erdoberfläche ca. 33 °C über der Temperatur (-18 °C), welche dem Strahlungsgleichgewicht entspricht

Lage der Absorptionsbanden
IR-aktiver Schwingungen für
CO₂ und H₂O



Temperaturwirksamkeit der wichtigsten
klimarelevanten Treibhausgase

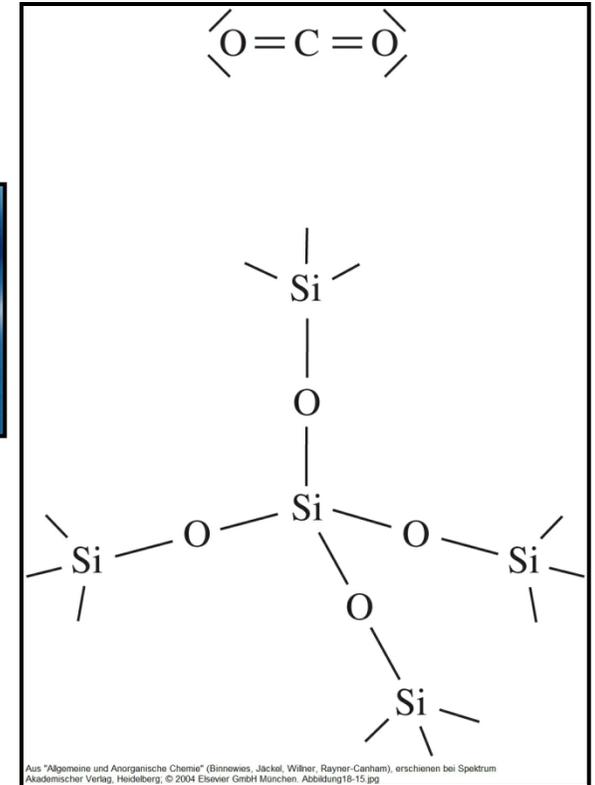


8.8 Siliciumdioxid SiO₂

Durch die hohe Si-O Bindungsenergie (465 kJ/mol) werden im Gegensatz zum CO₂ keine Doppelbindungen ausgebildet ⇒ SiO₂ liegt „polymer“ als sehr stabiler Festkörper vor

Vorkommen von SiO₂ (Quarz): in Gesteinen + als Mineral

Quarzvarietät	Farbe	Farb/Streuzentrum
Bergkristall	farblos	-
Rauchquarz	braun	AlO ₄ ⁴⁻
Citrin	gelbbraun	Fe ₂ O ₃ -Partikel
Amethyst	violett	Fe ²⁺
Rosenquarz	rosa	Ti ³⁺ + TiO ₂ -Nadeln
Blauquarz	graublau	TiO ₂ -Nadeln



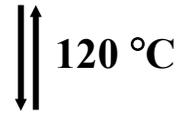
Produktion synthetischer Quarzkristalle hoher Reinheit

Durch Hydrothermalsynthese bei niedriger Temperatur

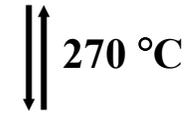


8.8 Siliciumdioxid SiO₂

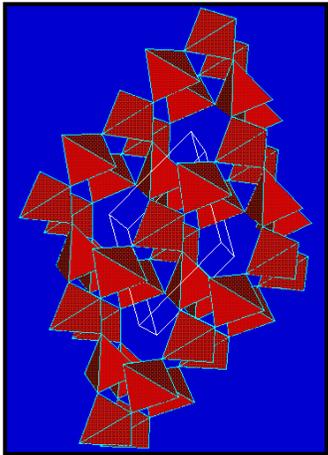
Kristalline Modifikationen (Polymorphismus) des SiO₂



α -Tridymit



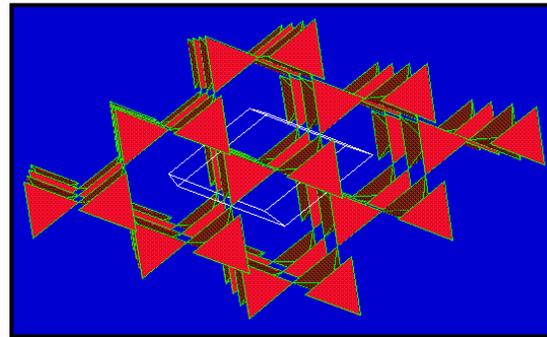
α -Cristobalit



trigonal

Schraubenförmige

Anordnung der Tetraeder

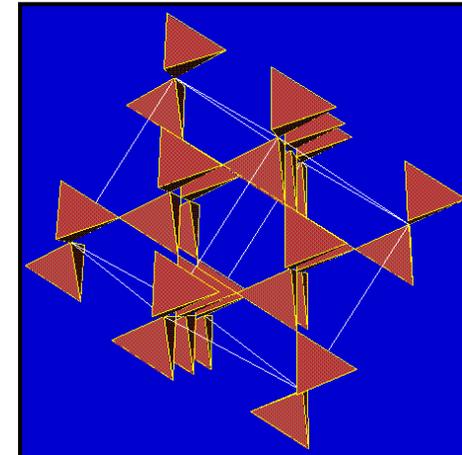


hexagonal

hexagonal (Eis)

Schichtenfolge

ABABAB



kubisch (Diamant)

Schichtenfolge

ABCABCABC

8.8 Siliciumdioxid SiO₂

Eigenschaften und Verwendung

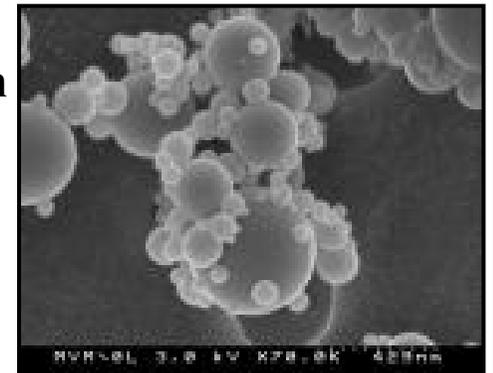
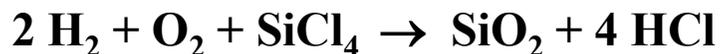
Quarz

- hohe Bandlücke ~ 8 eV (150 nm)
⇒ als UV-transparentes Quarzglas für optische Komponenten (UV-Lampen)
- piezoelektrisch, d.h. Anregung mechanischer Schwingung in einem elektromagnetischen Wechselfeld
⇒ als Schwingquarz bzw. Taktgeber in Uhren, Funkgeräten und Computern

Amorphes SiO₂

- hohe Oberfläche (~ 700 m²/g) als mikroporöses Kieselgel bzw. Silicagel (SiO₂·x H₂O)
⇒ als Trocknungsmittel
- reaktive Oberflächen durch Wasserstoffbrückenbindung zwischen den OH-Gruppen
⇒ als Additiv in Suspensionen und thixotropen Lacken (**Aerosile**)

Synthese durch Flammenpyrolyse bei ca. 1000 °C



8.9 Silicate

Silicium ist in Silicaten immer tetraedrisch von Sauerstoff koordiniert (KZ = 4)



Inselnsilicate

Granat $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$

Olivin $(\text{Fe},\text{Mg})_2\text{SiO}_4$

Zirkon ZrSiO_4

Ringsilicate

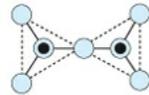
Dotierte Varianten von Beryll sind Aquamarin (Fe^{3+}) und Smaragd (Cr^{3+})

Schichtsilicate

Kaolinit $\text{Al}_4[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_8$

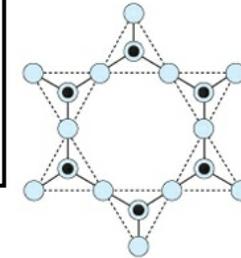
Im Asbest rollen sich die Schichten zu Fasern auf

Gruppensilicate: $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$



Beispiel:
 $\text{Sc}_2\text{Si}_2\text{O}_7$
Thortveitit

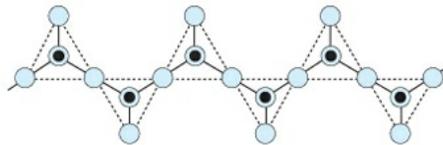
Ringsilicate: $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, $\text{Si}_6\text{O}_{18}^{12-}$



Beispiel:
 $\text{Al}_2\text{Be}_3(\text{Si}_6\text{O}_{18})$
Beryll

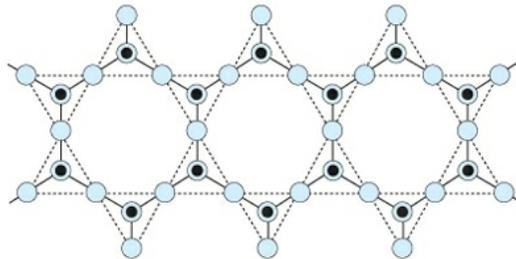


Kettensilicate: $[\text{SiO}_3]^{2-}$ bzw. $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$
(Pyroxene)



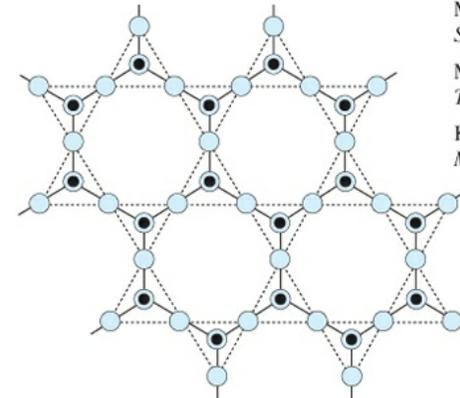
Beispiele:
 $\text{Mg}[\text{SiO}_3]$
Enstatit
 $\text{Ca}[\text{SiO}_3]$
Wollastonit

Bandsilicate: $[\text{Si}_4\text{O}_{11}]^{6-}$ bzw. $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$
(Amphibole)



Beispiel:
 $\text{Ca}_2\text{Mg}_5[\text{Si}_4\text{O}_{11}]_2(\text{OH},\text{F})_2$
Tremolit

Schichtsilicate: $[\text{Si}_2\text{O}_5]^{2-}$ bzw. $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$



Beispiele:
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_2\text{O}_5](\text{OH})_4$
Serpentin
 $\text{Mg}_3[\text{Si}_4\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Talk
 $\text{KAl}_2[\text{AlSi}_3\text{O}_{10}](\text{OH})_2$
Muskovit



Aus "Allgemeine und Anorganische Chemie" (Binnewies, Jäckel, Willner, Rayner-Canham), erschienen bei Spektrum Akademischer Verlag, Heidelberg; © 2004 Elsevier GmbH München. Abbildung18-19.jpg

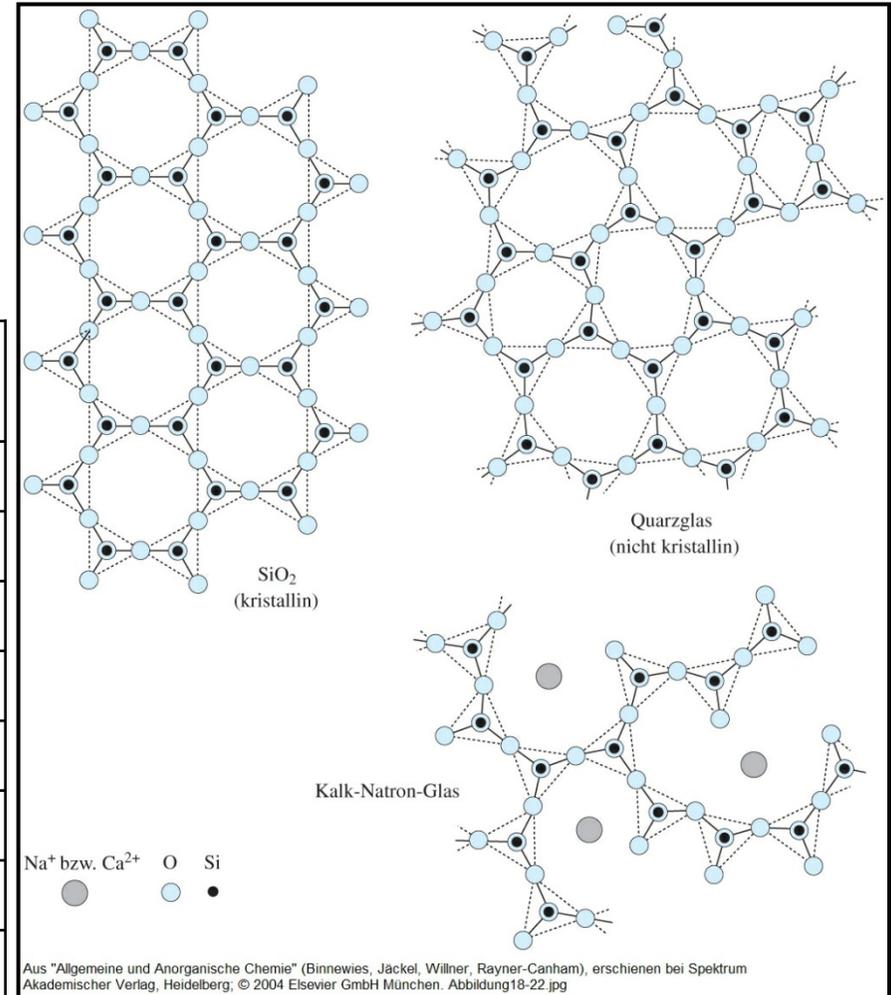
8.10 Gläser

Gläser sind ohne Kristallisation erstarrte Schmelzen (nur Nahordnung, keine Fernordnung)

Basis SiO_2 , $T_m = 1720\text{ °C} \Rightarrow$ **Netzwerkbildner**
 Schmelzpunkterniedrigung durch Zugabe
 von Na_2O , K_2O , CaO etc. \Rightarrow **Netzwerkwaner**

Zusammensetzung von Gläsern

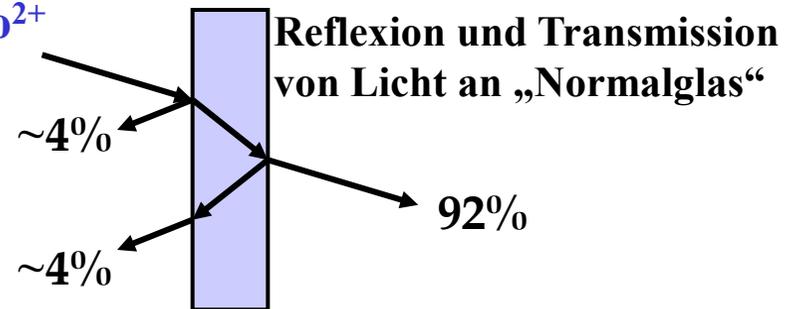
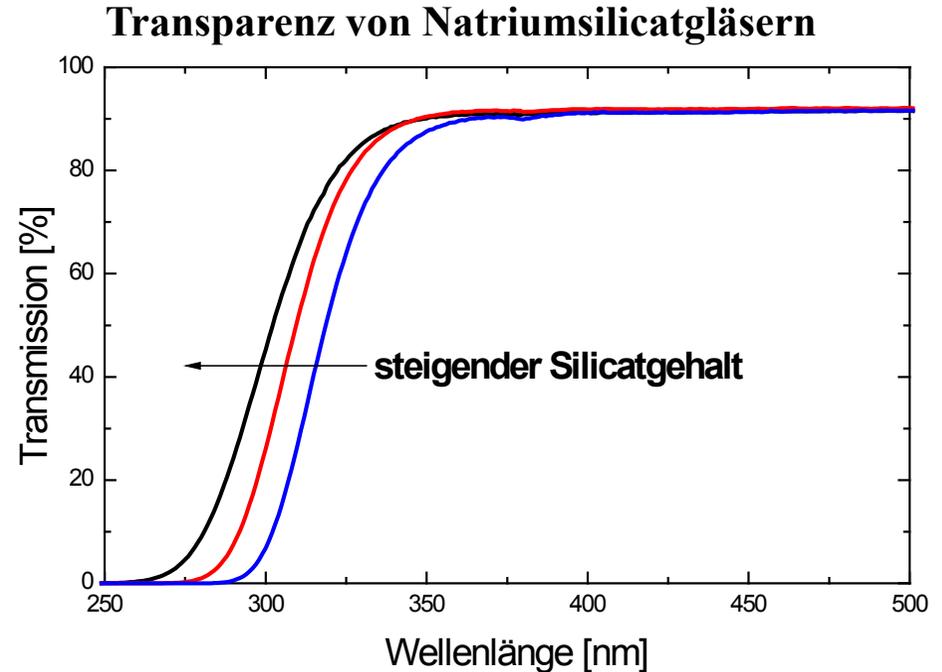
Bestand-Teil [%]	Quarzglas	Natrium-silicatglas	Borosili-catglas	Bleisili-catglas
SiO_2	100	73	75	64
Na_2O		16	4	8
K_2O		1	2	6
CaO		5		
MgO		4		
Al_2O_3		1	1	2
PbO				20
B_2O_3			18	



8.10 Gläser

Modifikation der physikalische Eigenschaften

- Erhöhung der Temperaturwechsel-
festigkeit durch Zugabe von B_2O_3
- Erhöhung der Transparenz →
- Erhöhung der Brechkraft
PbO/BaO-Zugabe
- Erhöhung der Röntgenabsorption
BaO/SrO-Zugabe
- Einfärbung
Zugabe von ÜM-Ionen: V^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{2+}
Einbau von Metallclustern: Au^0 , Cu^0
- Entspiegelung
Beschichtung mit Nanopartikeln



8.11 Keramische Werkstoffe

Unter Keramik versteht man polykristalline, nichtmetallische, anorganische Materialien

Tonkeramik: Ton (Kaolin) + Quarz (SiO_2) + Feldspat

Glaskeramik: Gläser mit kontrolliertem Anteil an Kristalliten

Metallkeramik: Keramik mit feinverteiltem Metall (Co in WC-Keramik)

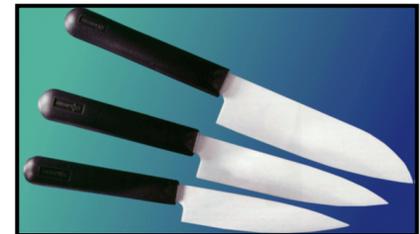
Anwendung von Keramik

- **Bauteile** Maschinen, Motoren, Turbinen (Si_3N_4)
- **Elektronik** Kondensatoren, Widerstände (BaTiO_3)
- **Formkörper** Irdengut, Steinzeug, Steingut, Porzellan (s.o.)
- **Lichtquellen** CDM-Lampen (Al_2O_3)
- **Werkzeuge** Messer (Al_2O_3)
- **Medizin** Implantate, Zahnfüllungen (Phosphate)

Keramische Bauteile



Keramische Messer



8.12 Siliciumnitrid

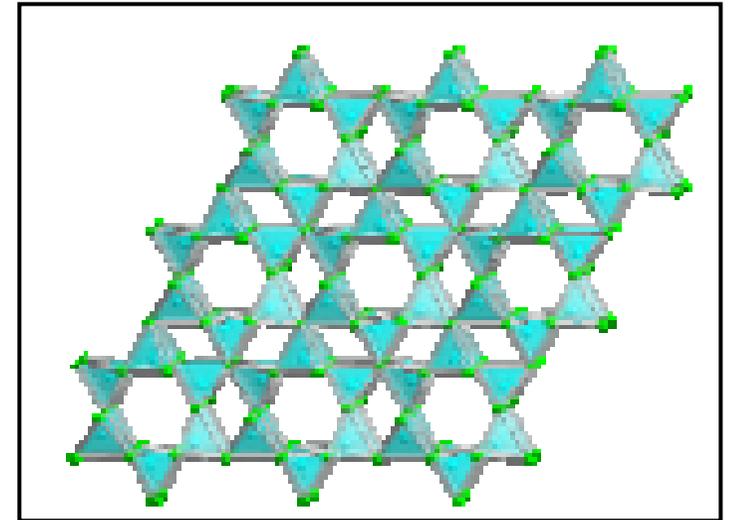
Siliciumnitrid Si_3N_4 ist ein wichtiger keramischer Werkstoff niedriger Dichte ($\rho = 3.2 \text{ g/cm}^3$) und großer Härte, der verbreitet in Form- und Funktionskeramiken eingesetzt wird.

Darstellung

- aus den Elementen: $3 \text{ Si} + 2 \text{ N}_2 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4$ bei $1400 \text{ }^\circ\text{C}$
- $3 \text{ SiCl}_4 + 4 \text{ NH}_3 \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 12 \text{ HCl}$ bei $1500 \text{ }^\circ\text{C}$
- karbothermische Reduktion: $3 \text{ SiO}_2 + 2 \text{ N}_2 + 6 \text{ C} \rightarrow \text{Si}_3\text{N}_4 + 6 \text{ CO}$

Struktur

Die polymere Raumnetzstruktur besteht aus SiN_4 -Tetraedern, wobei alle N-Atome jeweils drei Si-Atome vernetzen (hoher Vernetzungsgrad).



8.13 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen

Germanium

- Ge(IV)-verbindungen sind thermodynamisch stabil: GeO_2
- Ge(II)-verbindungen sind starke Reduktionsmittel

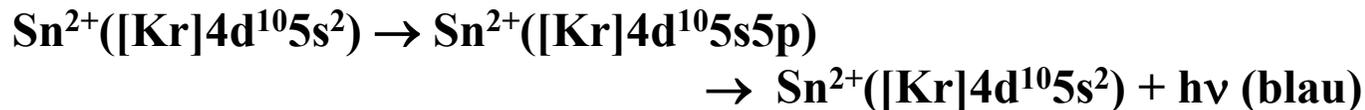
Zinn

- Zinn(IV)-verbindungen sind thermodynamisch stabil: SnO_2 (Zinnstein)
- Zinn(II)-verbindungen sind mittelstarke Reduktionsmittel:

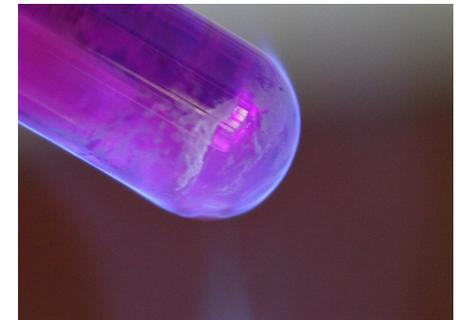
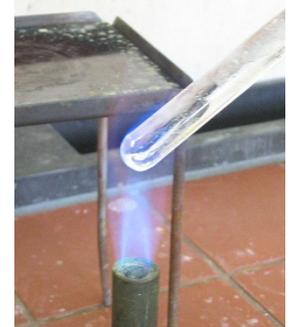


- Elektronenkonfiguration:
 $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ freies nicht-bindendes $5s^2$ -Elektronenpaar,
also „ s^2 -Ion“

⇒ Basis der Leuchtprobe
durch blaue Lumineszenz von SnCl_2 -Molekülen:



analog in Leuchtstoffen, z.B. $\text{Sr}_3(\text{PO}_4)_2:\text{Sn}^{2+}$



8.13 Germanium-, Zinn- und Bleiverbindungen

Blei

Blei(II)-verbindungen: Verwendung als Malereipigmente

- $\text{Pb}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{PbCO}_3$ (**Bleiweiss**)
- PbCrO_4 (**Chromgelb**)
- Pb_2SnO_4 (**Bleizinnigelb**)

Blei(IV)-verbindungen: Starke Oxidationsmittel

- $\text{PbO}_2 + 4 \text{HCl} \rightarrow \text{PbCl}_2 + \text{Cl}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$
- $2 \text{PbO}_2 \rightarrow 2 \text{PbO} + \text{O}_2$

Blei(II/IV)-verbindungen: Rostschutzmittel

- Pb_3O_4 (**Mennige**) lässt sich als $\text{Pb}^{\text{II}}_2[\text{Pb}^{\text{IV}}\text{O}_4]$ auffassen

Organometallbleiverbindungen: Kraftstoffzusatz

- Antiklopfmittel **Tetraethylblei** $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{Pb}$ (Verhinderung von Selbstzündung in Benzinmotoren)
- heute ersetzt durch Methyl-tertiär-butylether (MTBE)



Bleiweiss



Chromgelb



Bleizinnigelb



Mennige

8.14 Biologische Aspekte

Silicium

- in Skeletten mariner Kleinstorganismen (Kieselalgen, Diatomeen), die etwa 6.7 Gt Si pro Jahr verarbeiten
- ist ein essentielles Spurenelement
- hemmt die toxischen Effekte von Al^{3+} durch Bildung von Aluminosilikaten

Zinn

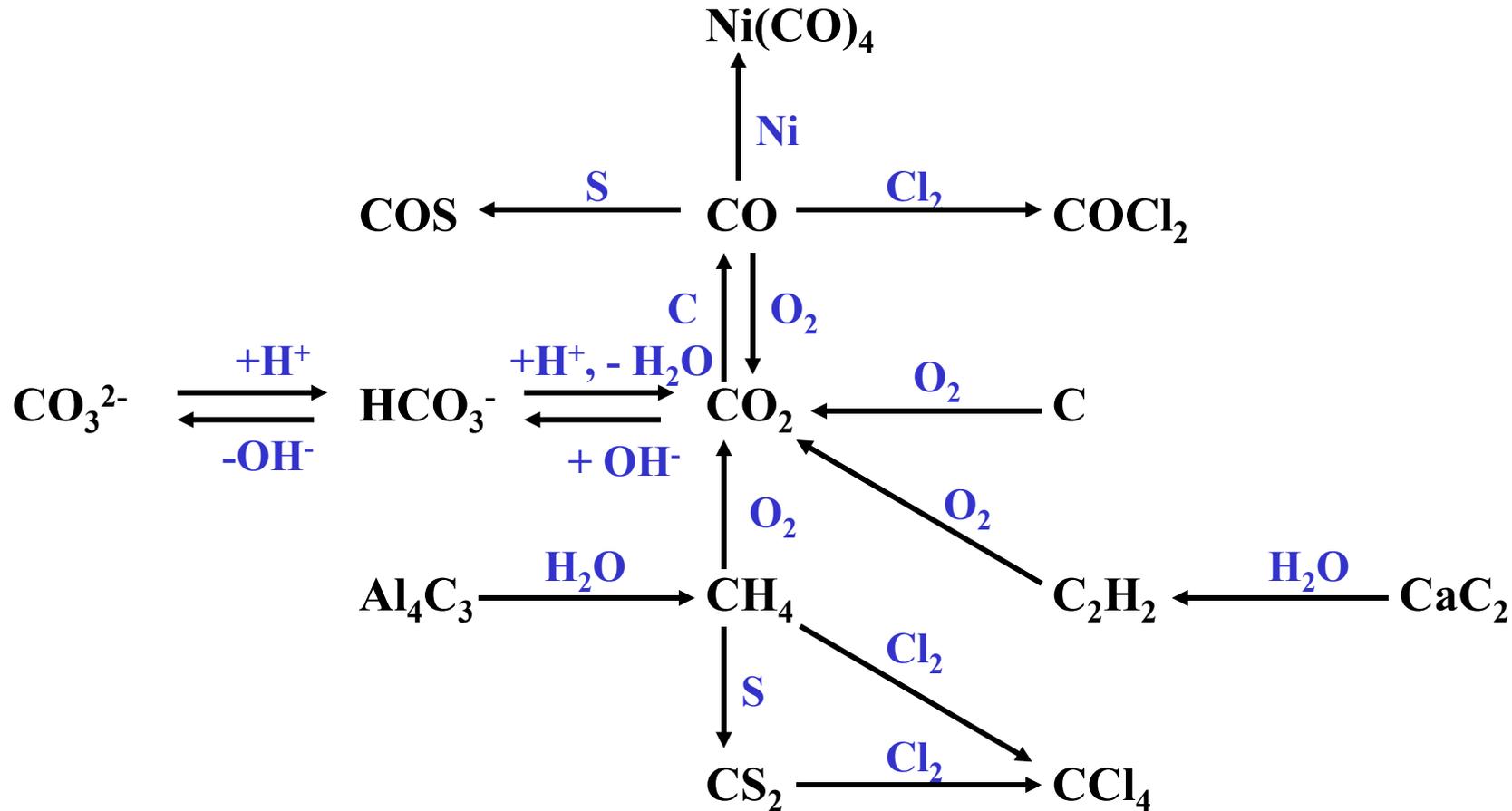
- Metallorganische Verbindungen des Sn, wie $(\text{C}_4\text{H}_9)_3\text{SnOH}$ (Hydroxytributylzinn), weisen eine hohe Toxizität auf
⇒ Anwendung als Antipilzmittel in der Landwirtschaft und für Schiffsanstriche

Blei

- Blei(II)-ionen beeinträchtigen zahlreiche biochemische Reaktionen, wodurch chronische Vergiftungserscheinungen entstehen: Kopfschmerzen, Anämie, Nervenversagen, Sterilität
- $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (Bleiacetat, Bleizucker *Sapa*) ⇒ Süßstoff zur Zeit des römischen Reiches
- Heutige Bleibelastung durch Bleirohre, bleihaltiges Benzin, bleihaltige Anstrichfarben und bleihaltige Stabilisatoren für PVC

Übersicht Kohlenstoffchemie

Oxidationsstufen: +IV, +II, 0, -I, -II, -III, -IV



9. Borgruppe

Gliederung

- 9.1 Vorkommen
- 9.2 Gruppeneigenschaften
- 9.3 Bor-Elementstrukturen
- 9.4 Darstellung und chemisches Verhalten
- 9.5 Verwendung
- 9.6 Sauerstoffverbindungen des Bors
- 9.7 Borane
- 9.8 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums
- 9.9 Gallium und Indium
- 9.10 Biologische Aspekte

*Gruppe
13 bzw. IIIA*

5 B
13 Al
31 Ga
49 In
81 Tl
113 Uut

„Triele“

9.1 Vorkommen

Wegen ihrer Reaktionsfähigkeit kommen die Elemente der 3. Hauptgruppe nicht elementar vor (Aluminium ist das häufigste Metall der Erdkruste)

Bor (boron)

Mineral: Borax

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ Borax
 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ Kernit
 $\text{NaCaB}_5\text{O}_9 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ Ulexit



Aluminium (alumen)

lat.: Alaun

Al_2O_3 Korund, Saphir, Rubin
 $\text{Al}(\text{OH})_3$ Hydrargillit
 $\text{AlO}(\text{OH})$ Diaspor, Böhmit
 $\text{Al}_2(\text{OH})_4[\text{Si}_2\text{O}_5]$ Kaolinit (Ton)
 $\text{Na}_3[\text{AlF}_6]$ Kryolith



Gallium (gallia)

lat.: Frankreich

Indium

indigoblaue Spektrallinie

Thallium (thallus)

griech.: grüner Zweig

selten, stets vergesellschaftet, z.B. mit Zn (ZnS)
→ Ressourcenproblem
selten, meist vergesellschaftet mit Zn (ZnS)
→ Ressourcenproblem
 TlAsS_2 Lorandit



9.2 Gruppeneigenschaften

Bor ist das elektropositivste aller Nichtmetalle (eigentlich ein Halbmetall), alle anderen Elemente der Gruppe sind Metalle

	B	Al	Ga	In	Tl
Ordnungszahl	5	13	31	49	81
Elektronen- konfiguration	[He] $2s^2 2p^1$	[Ne] $3s^2 3p^1$	[Ar] $3d^{10} 4s^2 4p^1$	[Kr] $4d^{10} 5s^2 5p^1$	[Xe] $4f^{14}$ $5d^{10} 6s^2 6p^1$
Elektronegativität	2.0	1.5	1.8	1.5	1.4
Ionisierungsenergie [eV]	8.3	6.0	6.0	5.8	6.1
Standardpotential Me/Me ³⁺ [V]	-0.87	-1.68	-0.53	-0.34	+0.72
Oxidationsstufen	+3	+3	(+1), +3	(+1), +3	+1, +3
Schmelzpunkt T _m [°C]	2080	660	30	157	304
Siedepunkt T _b [°C]	3860	2518	2200	2080	1457
Dichte [g/cm ³]	2.34	2.70	5.91	7.31	11.85

- Die stabilste Oxidationsstufe von B, Al, Ga und In ist erwartungsgemäß +3
- Ga⁺ und In⁺ sind starke Reduktionsmittel
- Tl³⁺ ist ein kräftiges Oxidationsmittel

9.4 Darstellung und chemisches Verhalten

Bor

Darstellung

- Reduktion von Borhalogeniden: $2 \text{BCl}_3(\text{g}) + 3 \text{H}_2(\text{g}) \rightarrow 2 \text{B}(\text{s}) + 6 \text{HCl}(\text{g})$
- Metallothermische Reduktion von Boroxid: $\text{B}_2\text{O}_3 + 3 \text{Mg} \rightarrow 2 \text{B} + 3 \text{MgO}$

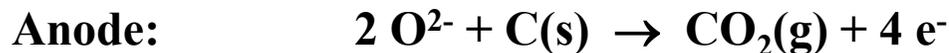
Chemisches Verhalten

- Bei RT ist B reaktionsträge und wird nur von oxidierenden Säuren zur Borsäure oxidiert
- Bildung von Metallboriden (Nichtoxidkeramik): Mn_4B , CrB , TiB_2 , MgB_2 , WB_4 , CaB_6 , YB_{66}

Aluminium

Darstellung (Weltjahresproduktion 1990: $18.5 \cdot 10^6$ t, 2009: $36.9 \cdot 10^6$ t)

- F. Wöhler 1827: $\text{AlCl}_3(\text{s}) + 3 \text{K}(\text{s}) \rightarrow \text{Al}(\text{s}) + 3 \text{KCl}(\text{s})$
- 1. Schritt: Al_2O_3 -Gewinnung aus Bauxit ($\text{AlO}(\text{OH}) + \text{Fe}_2\text{O}_3$) durch das Bayer-Verfahren
 $\text{AlO}(\text{OH})(\text{s}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s}) + \text{NaOH}(\text{s}) \rightarrow \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4](\text{aq}) + \text{Fe}_2\text{O}_3(\text{s})$
 $2 \text{Na}[\text{Al}(\text{OH})_4] + \text{Al}(\text{OH})_3\text{-Impfkristalle} \rightarrow 2 \text{NaOH} + 2 \text{Al}(\text{OH})_3 \xrightarrow{\Delta \text{T}} \text{Al}_2\text{O}_3(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O}(\text{l})$
- 2. Schritt: Schmelzflusselektrolyse von Al_2O_3 unter Zusatz von Kryolith (Na_3AlF_6) als Flussmittel (Eutektikum bei 18.5 mol-% Al_2O_3 : $T_m = 935$ °C)



9.4 Darstellung und chemisches Verhalten

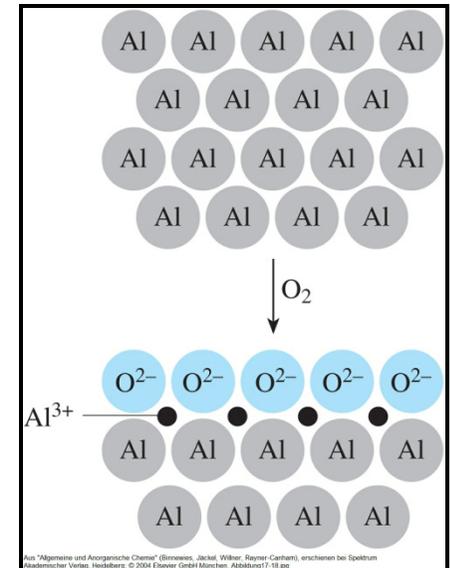
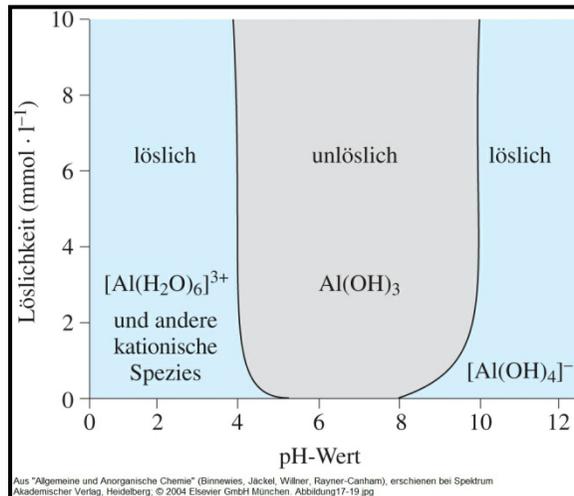
Aluminium

Chemisches Verhalten

- **Oxidation:** $4 \text{ Al (Pulver)} + 3 \text{ O}_2 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{ Al}_2\text{O}_3 (\text{s}) : \Delta H^\circ_{\text{R}} = -3352 \text{ kJ/mol}$
 \Rightarrow Blitzlichtlampen für die Fotografie
- **Mit verd. Säuren:** $2 \text{ Al (s)} + 6 \text{ H}_3\text{O}^+(\text{aq}) \rightarrow 2 \text{ Al}^{3+}(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g}) + 6 \text{ H}_2\text{O (l)}$
- **Mit oxid. Säuren:** Passivierung durch Oberflächenoxidation
- **In alkal. Lösungen:** $2 \text{ Al(s)} + 2\text{OH}^-(\text{aq}) + 6 \text{ H}_2\text{O(l)} \rightarrow 2 [\text{Al(OH)}_4]^-(\text{aq}) + 3 \text{ H}_2(\text{g})$
- **In verd. wässrigen Lösungen liegt Al^{3+} als Hexaaquaaluminium vor, das sauer reagiert:**
 $[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}(\text{aq}) + \text{H}_2\text{O(l)} \rightleftharpoons [\text{Al(OH)(H}_2\text{O)}_5]^{2+}(\text{aq}) + \text{H}_3\text{O}^+(\text{aq})$

- **Löslichkeit von Al^{3+} :**

$\text{pH} < 4$	$[\text{Al(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$
$4 < \text{pH} < 9$	Al(OH)_3
$\text{pH} > 9$	$[\text{Al(OH)}_4]^-$



9.5 Verwendung

Bor

- ^{10}B hat einen hohen Neutroneneinfangquerschnitt \Rightarrow Moderator in Kernreaktoren
- Desoxidationsmittel in der Metallurgie
- Ferrobore zur Stahlvergütung

Aluminium

- Geringe Dichte (2.7 g/cm^3): Flug-, Fahrzeug- und Maschinenbau, Container, Verpackg.
- Hohe Wärmeleitfähigkeit: Bratpfannen und Kochgeschirr
- Gute elektrische Leitfähigkeit: Hochspannungskabel

Gallium, Indium

- Bilden halbleitende III/V-Verbindungen: $(\text{In,Ga})\text{N}$, $(\text{In,Ga})\text{P}$, $(\text{In,Ga})\text{As}$ LEDs
- Legierungsbestandteile in Lagermetallen

Thallium

- Bedeutung in der Forensik (Tl-Nachweis bei Vergiftungen)
- Tl/Hg-Legierung mit 8.7% Tl gefriert bei $-60 \text{ }^\circ\text{C}$: Tieftemperaturthermometer

9.6 Sauerstoffverbindungen des Bors

Ortho-Borsäure, Bortrioxid und Perborat

Ortho-Borsäure H_3BO_3

- verhält sich wie einprotonige Säure
 $B(OH)_3(aq) + H_2O(l) \rightarrow H^+(aq) + [B(OH)_4]^-$
- reagiert mit Alkoholen/Zuckern zu Estern
 $B(OH)_3(s) + 3 MeOH(l) \rightarrow B(OMe)_3(l) + 3 H_2O(l)$
- $T = 150\text{ °C}$: $H_3BO_3(s) \rightarrow HBO_2(s) + H_2O(g)\uparrow$
- $T = 300\text{ °C}$: $4 HBO_2(s) \rightarrow H_2B_4O_7(s) + H_2O(g)\uparrow$

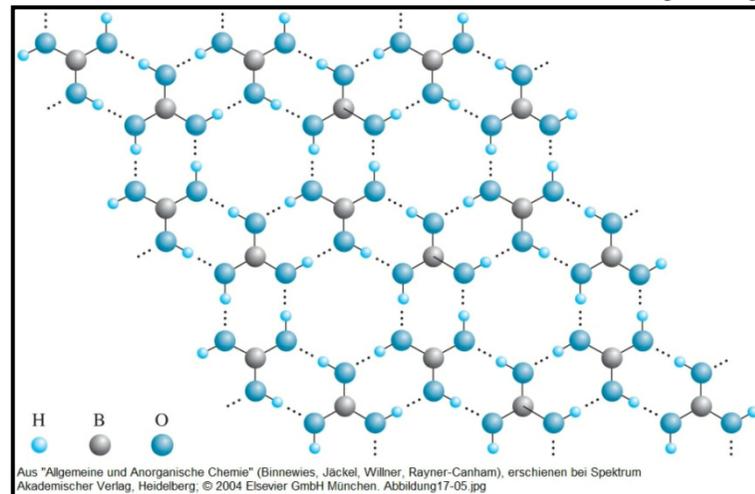
Bortrioxid B_2O_3

- Hydrolyse ergibt H_3BO_3

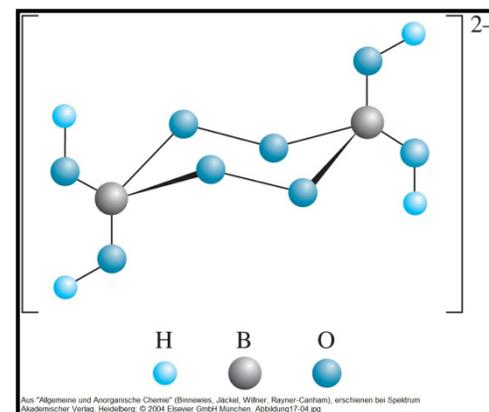
Per-Borate (Natriumperborat im Waschmittel)

- Enthalten die $[B_2(O_2)_2]^-$ -Einheit (Oxidationsmittel)

Struktur von kristalliner H_3BO_3



Struktur von $[B_2(O_2)_2(OH)_4]^{2-}$



9.8 Sauerstoffverbindungen des Aluminiums

Aluminiumoxid und Aluminate

Darstellung: siehe Aluminiumherstellung

Al₂O₃-Modifikationen

- γ -Al₂O₃ entsteht aus Al(OH)₃ bei 400 °C
Wasser unlöslich, löslich in starken Säuren und Basen
Katalysator, Katalysatorträger, T < 600 °C, OH-Gruppen
- α -Al₂O₃ (Korund) entsteht beim Glühen von γ -Al₂O₃ bei T > 1000 °C
Schleif-, Poliermittel, feuerfestes Material (T_m = 2055 °C)
künstliche Edelsteine (Rubine: α -Al₂O₃ + 0.2% Cr₂O₃ bei T > 2200 °C)
- β -Al₂O₃ = NaAl₁₁O₁₇ (Schichtstruktur mit guter Na⁺-Ionenleitfähigkeit)

Alaune



z.B. KAl(SO₄)₂·12H₂O

Aluminate



9.10 Biologische Aspekte

Aluminium

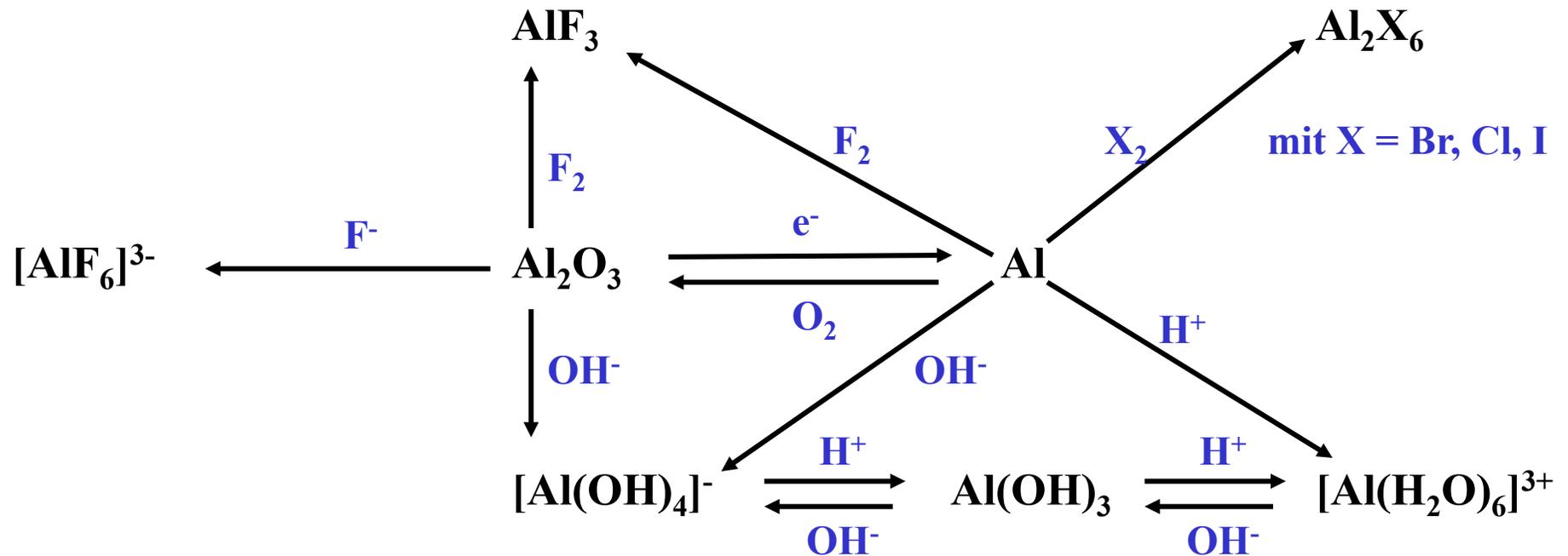
- ist als Kation für menschliches und tierisches Leben toxisch
- $5 \cdot 10^{-6}$ mol/l in Wasser reichen aus, um Fische zu töten
- pH-Wert Erniedrigung von Gewässern führt zur erhöhten Al^{3+} -Konzentration
- Übersäuerung von Böden führt zur Freisetzung von Al^{3+} -Ionen
⇒ einige Pflanzen können durch Bildung von Zitronen- oder Apfelsäure auch auf sauren Böden gedeihen
- Tee enthält einen recht hohen Anteil an Al^{3+} -Ionen, die aber durch Zugabe von Milch oder Zitrone durch Komplexbildung maskiert werden

Thallium

- ist äußerst giftig, da es als großes wasserlösliches Kation dem K^+ ähnelt und dadurch leicht in Zellen eindringt, wo es enzymatische Prozesse modifiziert
- Tl_2SO_4 wird als Rattengift verwendet
- Tl-Salze sind beliebte Gifte in Agatha Christies Romanen

Übersicht Aluminiumchemie

Oxidationsstufen: +III, 0



10. Erdalkalimetalle

Gliederung

- 10.1 Vorkommen
- 10.2 Gruppeneigenschaften
- 10.3 Darstellung
- 10.4 Technische Verwendung
- 10.5 Erdalkalimetallsalze
- 10.6 Berylliumverbindungen
- 10.7 Magnesiumverbindungen
- 10.8 Calciumverbindungen
- 10.9 Bariumverbindungen
- 10.10 Biologische Aspekte

*Gruppe
2 bzw. IIA*

4
Be
12
Mg
20
Ca
38
Sr
56
Ba
88
Ra

„Erdalkalimetalle“

10.1 Vorkommen

Anteil am Aufbau der Erdkruste

Be: $2.7 \cdot 10^{-4}\%$, Mg: 1.9%, Ca 3.4%, Sr: $3.6 \cdot 10^{-2}\%$, Ba: $4 \cdot 10^{-2}\%$

Beryllium (beryllos)

griech.: Beryll



Beryll, Smaragd, Aquamarin

Chrysoberyll

Phenakit



Magnesium (Magnesia)

Stadt in Kleinasien



Dolomit

Olivin

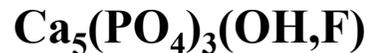
Talk

Spinell



Calcium (calx)

lat.: Kalk



Gips

Calcit, Aragonit

Fluorit

Apatit



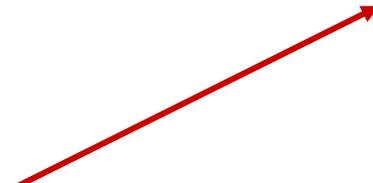
Strontium (Strontian)

Ort in Schottland



Cölestin

Strontianit



Barium (barys)

griech.: schwer



Schwerspat

Witherit



10.2 Gruppeneigenschaften

Alle Elemente der Gruppe sind typische Metalle und kommen in der Oxidationsstufe +II vor

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
Ordnungszahl	4	12	20	38	56
Elektronen- konfiguration	[He] 2s ²	[Ne] 3s ²	[Ar] 4s ²	[Kr] 5s ²	[Xe] 6s ²
Elektronegativität	1.5	1.2	1.0	1.0	1.0
Ionisierungsenergie [eV]	9.3	7.6	6.1	5.7	5.2
Ionenradius Me ²⁺ für KZ 6 [pm]	59	86	114	132	149
Schmelzpunkt T _m [°C]	1287	650	842	777	727
Siedepunkt T _b [°C]	2470	1093	1484	1412	1845
Dichte [g/cm ³]	1.90	1.74	1.55	2.63	3.50
Flammenfärbung	-	-	ziegelrot	karminrot	grün

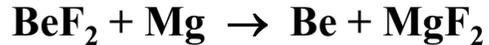
- Beryllium weicht in seinen phys. Eigenschaften von den anderen Erdalkalimetallen ab
- Verbrennung der Metall liefert Oxide, beim Ba entsteht auch ein Peroxid (BaO₂)

10.3 Darstellung

Durch Schmelzflusselektrolyse oder durch chemische Reduktionsverfahren

Beryllium

Durch Reduktion von BeF_2 mit Mg im Graphittiegel bei 1300 °C



Magnesium

Durch Schmelzelektrolyse von MgCl_2 bei 700 – 800 °C



Wasserfreies $\text{MgCl}_2(\text{s})$ erhält man gemäß $\text{MgO}(\text{s}) + \text{Cl}_2(\text{g}) + \text{C}(\text{s}) \rightarrow \text{MgCl}_2(\text{s}) + \text{CO}(\text{g})$

Calcium, Strontium

Durch Schmelzelektrolyse der Chloride im Gemisch mit den Fluoriden (Eutektikum)

Barium

Durch Reduktion von BaO mit Al oder Si bei 1200 °C im Vakuum



BaO erhält man durch thermische Zersetzung von $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{BaO} + \text{CO}_2 \uparrow$

10.4 Verwendung

Beryllium

- **Niedriger Neutronen-Absorptionsquerschnitt → Moderator und Reflektor für Neutronen**
- **Geringe Dichte → Austrittsfenster für Röntgenstrahlungsquellen**
- **Be-Cu-Legierungen → gute Leitfähigkeit und mit Stahl vergleichbare Härte**
- **Be-Ni-Legierungen → Uhrfedern und chirurgische Instrumente**

Magnesium

- **Dichte = 1.74 g/cm³ → Mg-Legierungen als Leichtmetalle im Flugzeug- und Automobilbau**
- **Als Energieträger der Zukunft?: $2 \text{ Mg(s)} + \text{O}_2\text{(g)} \rightleftharpoons 2 \text{ MgO(s)}$ $\Delta H^0_{\text{R}} = -1204 \text{ kJ/mol}$**

Calcium, Strontium und Barium

- **Calcium findet Verwendung als Reduktionsmittel in der Metallurgie**
- **Ba wird als Gettermaterial in Kathodenstrahlröhren und Entladungslampen eingesetzt**
- **Das Mischoxid BaO/SrO/CaO reagiert bei hohen Temperaturen mit Wolfram und wird als thermionischer Elektronenemitter eingesetzt:
 $\text{BaO} + \text{W} \rightarrow \text{Ba}_3\text{WO}_6 + 3 \text{ Ba}$ (guter thermischer e⁻-Emitter)**
- **BaO wird als Zusatz in Gläsern eingesetzt, um den Absorptionsquerschnitt für Röntgenstrahlung zu erhöhen**
- **CaO zeigt weiße Thermolumineszenz “Kalklichtlampen” (limelight)**

10.7 Magnesiumverbindungen

Magnesiumsalze sind häufig hygroskopisch und kommen daher als Trocknungsmittel zum Einsatz (MgCl_2 , MgSO_4)

Halogenverbindungen

MgF_2 zur Entspiegelung von optischen Gläsern (niedriger Brechungsindex $n_D = 1.38$)

MgCl_2 zum Trocknen von Gasen \Rightarrow bildet Hexahydrat

Sauerstoffverbindungen



MgO dient als Neutralisierungsmittel, Tiegel- und Ofenmaterial sowie zur Frontplattenbeschichtung von Plasmabildschirmen wegen der hohen Sekundärelektronenemission

10.8 Calciumverbindungen

Verbindungen des Calciums sind als Baustoffe in der Biologie und in der Baustoffindustrie von enormer Bedeutung.

Halogenverbindungen

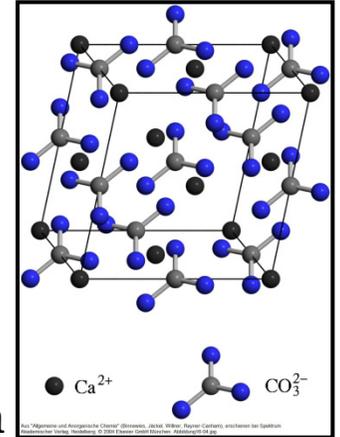
- CaF_2 Flussspat (Fluorchemie, optische Bauteile)
- CaCl_2 Trockenmittel

Sauerstoffverbindungen

- $\text{Ca} + \text{O}_2 \rightarrow \text{CaO}$ „gebrannter Kalk, Ätzkalk“
- $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$ „Kalk“
- $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$ „gelöschter Kalk“
- $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ „Kalkmörtel“

- CaCO_3 als Vaterit, Aragonit (Perlen) und Calcit (Kalkspat, Kalkstein, Kreide, Marmor)
- Doppelspat (Calcit) ist als Kristall doppelbrechend, d.h. der Brechungsindex ist richtungsabhängig, was zu einer Verdoppelung des Lichtstrahls führen kann
- CaCO_3 (schwerlöslich) + H_2O + $\text{CO}_2 \rightarrow \text{Ca(HCO}_3)_2$ (leicht löslich)

Kalkstein Struktur von Calcit



Foraminiferen

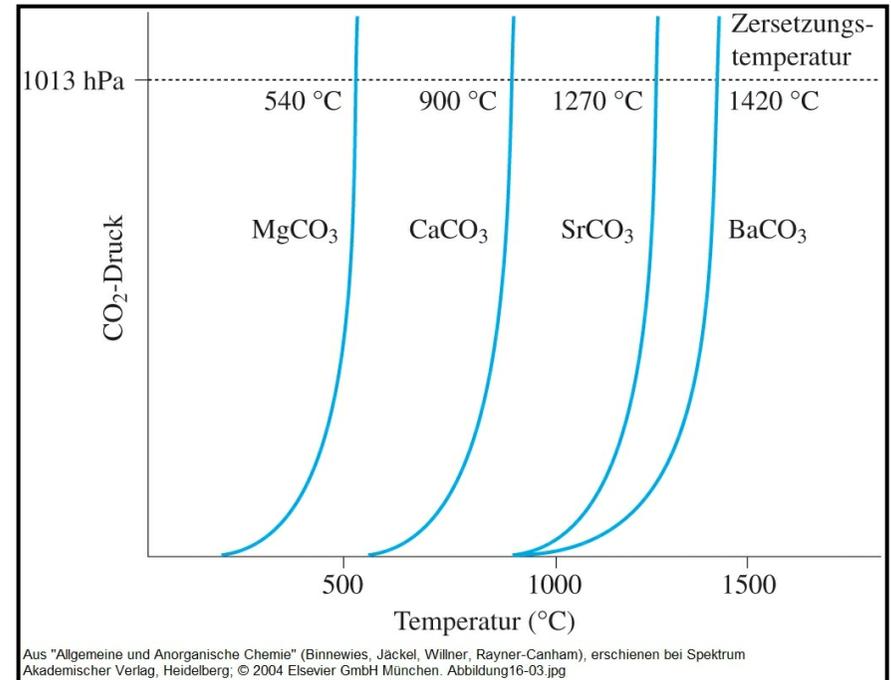


10.9 Bariumverbindungen

Bariumverbindungen sind vor allem wegen der hohen Dichte und der niedrigen Elektronenaustrittsarbeit von Bedeutung.

Leicht lösliche Ba-Salze

- BaX_2 ($\text{X} = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$) ist stark giftig
- $\text{BaCO}_3 + 3 \text{H}^+ \rightarrow \text{Ba}^{2+} + \text{CO}_2 \uparrow + \text{H}_3\text{O}^+$
⇒ Mäuse- und Rattengift
- $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ als Grünfeuer ⇒ Pyrotechnik
- $\text{BaCO}_3 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{BaO}$ (Elektrodenmaterial)
- $\text{BaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ba}(\text{OH})_2$ „Barytwasser“
- $\text{Ba}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{BaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$



Schwer lösliche Ba-Salze

- BaSO_4 ⇒ Kontrastmittel, Weißpigment, Weißstandard

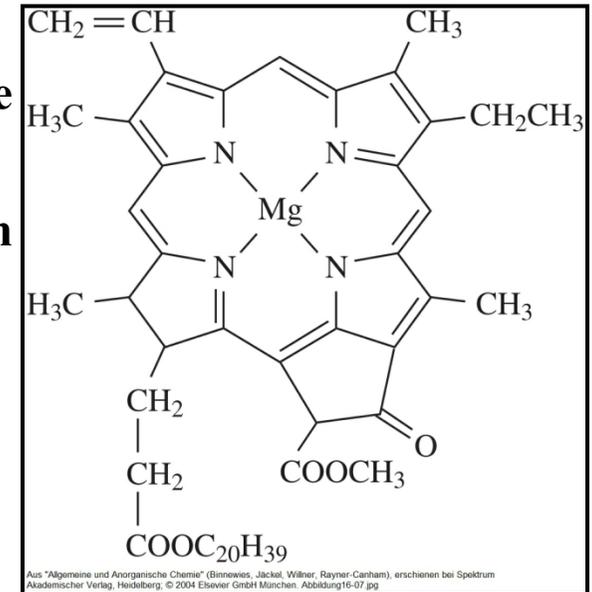
10.10 Biologische Aspekte

Magnesium

- Mg^{2+} spielt eine große Rolle in der Bioanorganischen Chemie
 - ⇒ Metallzentrum im Chlorophyll (Photosynthese)
 - ⇒ Im aktiven Zentrum von ATPasen und anderen Enzymen
 - ⇒ PCR (Polymerase Chain Reaction)
- Intrazelluläre Flüssigkeiten

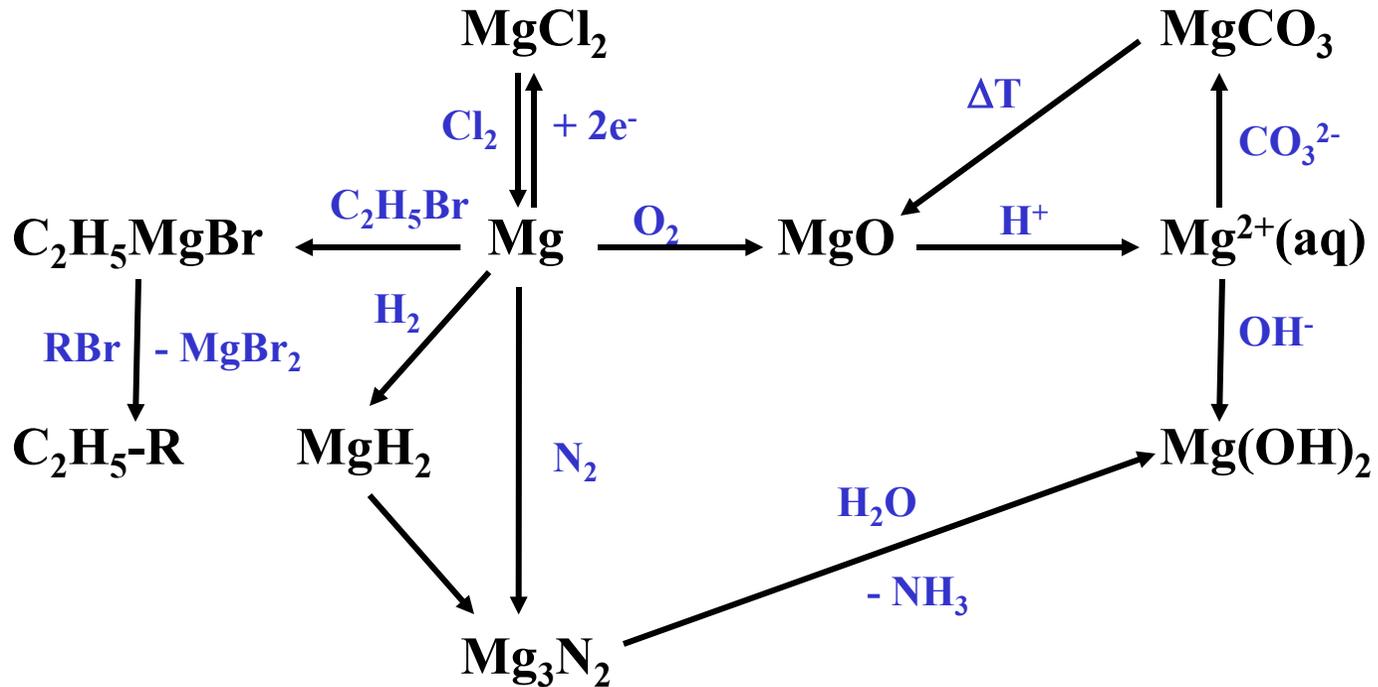
Calcium

- Extrazelluläre Flüssigkeiten
- Bedeutung bei der Blutgerinnung und Muskelkontraktion
- Exoskelette: $CaCO_3$
 - Molluska (Muscheln, Schnecken)
 - Cnidaria (Korallen, Nesseltiere)
- Endoskelette: $Ca_5(PO_4)_3(OH, X)$ mit $X = F, Cl$
 - Chordata bzw. Vertebrata (Wirbeltiere)
 - Cephalopoda (Kopffüßer)



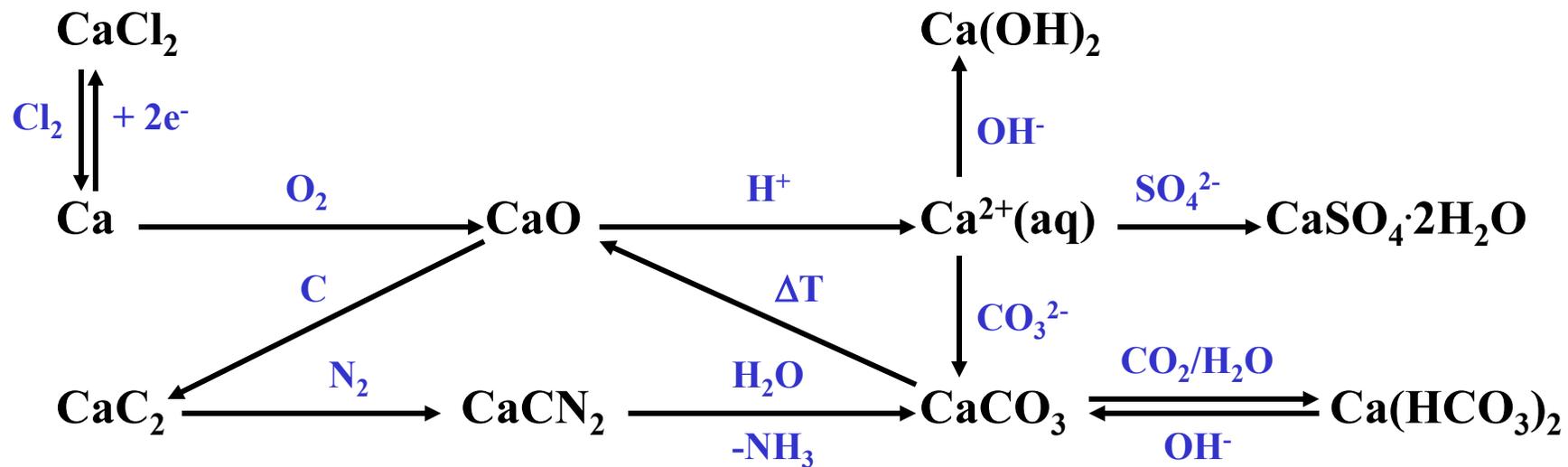
Übersicht Magnesiumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II



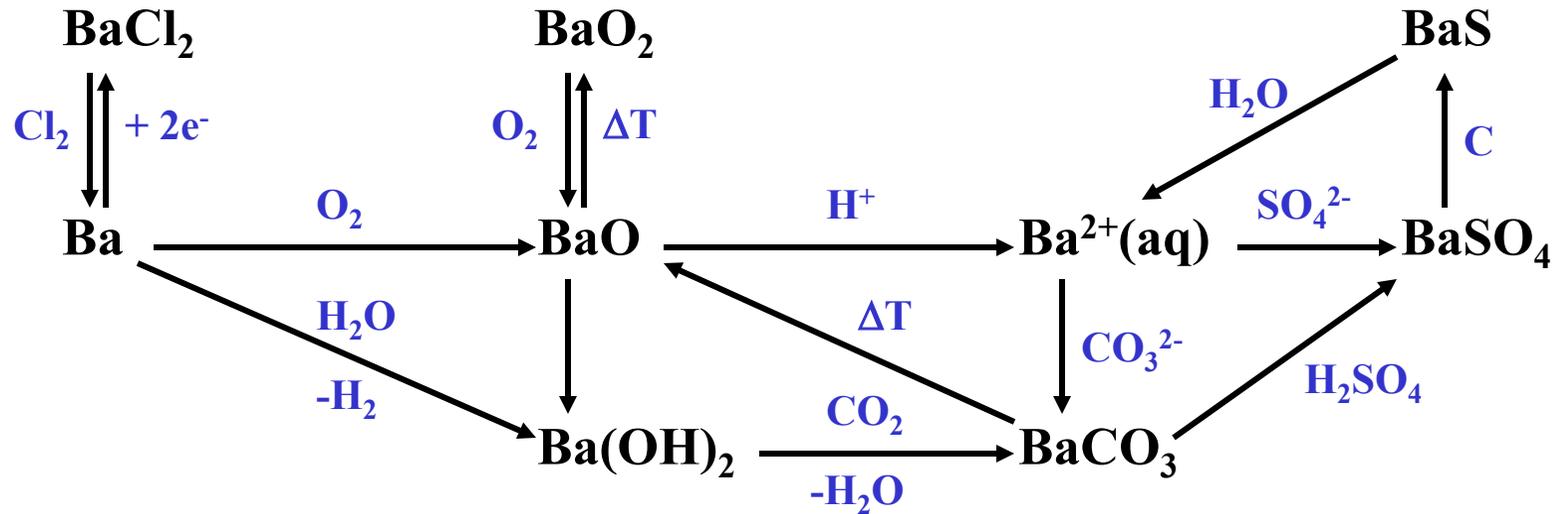
Übersicht Calciumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II



Übersicht Bariumchemie

Oxidationsstufen: 0, +II



11. Alkalimetalle

Gliederung

- 11.1 Vorkommen
- 11.2 Gruppeneigenschaften
- 11.3 Darstellung
- 11.4 Technische Verwendung
- 11.5 Flammenfärbungen
- 11.6 Löslichkeit der Salze
- 11.7 Komplexe mit Kronenethern
- 11.8 Sauerstoffverbindungen
- 11.9 Salze der Oxosäuren
- 11.10 Biologische Aspekte



*Gruppe
I bzw. IA*

3
Li
11
Na
19
K
37
Rb
55
Cs
87
Fr

„Alkalimetalle“

11.1 Vorkommen

Anteil am Aufbau der Erdkruste

Li: $2.0 \cdot 10^{-3}\%$, Na: 2.7%, K 2.4%, Rb: $9.0 \cdot 10^{-3}\%$, Cs: $3 \cdot 10^{-4}\%$

Lithium (lithos)

griech.: Stein



Spodumen: Kettensilikat

Petalit (Kastor): Phyllosilikat



Natrium (neter)

ägypt.: Soda



Steinsalz

Chilesalpeter

Glaubersalz

Natronfeldspat (Albit)



Kalium (potasse)

franz.: Pottasche



Sylvin

Carnallit



Rubidium (rubidus)

griech.: tiefrot

Begleiter der anderen Alkalimetalle

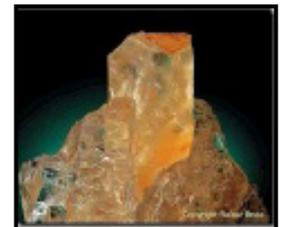
Caesium (caesius)

griech.: himmelblau

Begleiter der anderen Alkalimetalle



Pollux



11.2 Gruppeneigenschaften

Alle Elemente der Gruppe sind reaktive Metalle und kommen in der Oxidationsstufe +I vor

	Li	Na	K	Rb	Cs
Ordnungszahl	3	11	19	37	55
Elektronenkonfiguration	[He] 2s ¹	[Ne] 3s ¹	[Ar] 4s ¹	[Kr] 5s ¹	[Xe] 6s ¹
Elektronegativität	1.0	1.0	0.9	0.9	0.9
Ionisierungsenergie [eV]	5.4	5.1	4.3	4.2	3.9
Ionenradius Me²⁺ für KZ 6 [pm]	90	116	152	166	181
Schmelzpunkt T_m [°C]	181	98	63	39	28
Siedepunkt T_b [°C]	1347	883	759	688	668
Dichte [g/cm³]	0.53	0.97	0.86	1.53	1.87
Flammenfärbung	purpurrot	gelb	hellviolett	rotviolett	blauviolett

- Verbrennung der Metall liefert je nach Kationengröße Oxide, Peroxide, oder Hyperoxide
- Lithium bildet mit Stickstoff das Nitrid Li₃N
- Der basische Charakter der Hydroxide nimmt mit steigender Ordnungszahl zu
- Alle Alkalimetalle kristallisieren kubisch-raumzentriert (KZ 8)

11.3 Darstellung

Durch Schmelzflusselektrolyse oder durch chemische Reduktion mit extrem starken Reduktionsmitteln

Lithium

Schmelzflusselektrolyse von LiCl/KCl (Eutektikum)

$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li(l)}$ ($E^0 = -3.04 \text{ V}$ Lithium hat das negativste Standardpotential aller Element)

Natrium

Schmelzflusselektrolyse von NaCl (Downs-Zelle)

Kathode: $\text{Na}^+(\text{solv}) + \text{e}^- \rightarrow \text{Na(s)}$

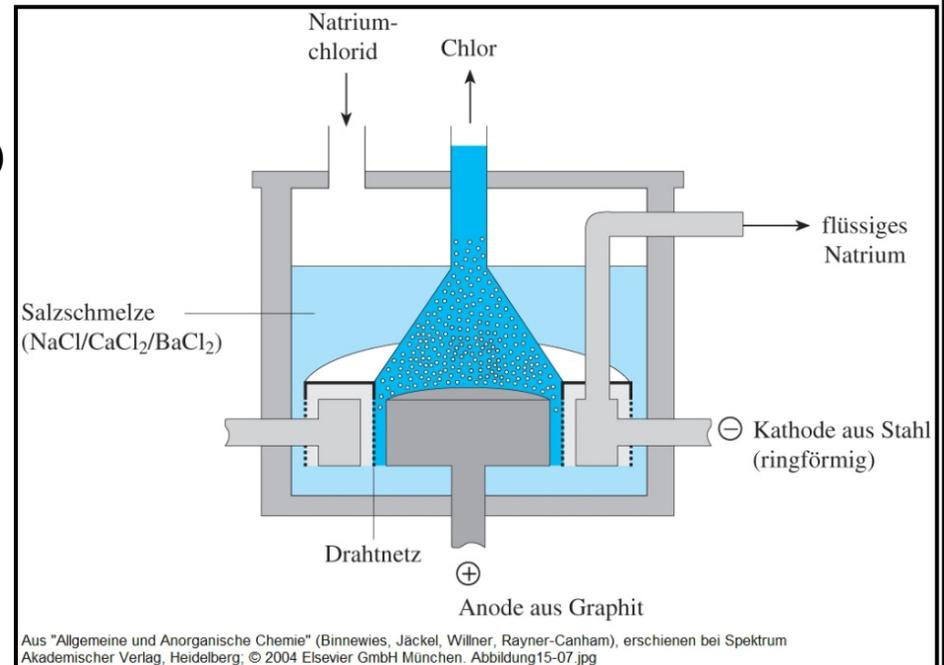
Anode: $2 \text{Cl}^-(\text{solv}) \rightarrow \text{Cl}_2(\text{g}) + 2 \text{e}^-$

Kalium

Reduktion von geschmolzenem KCl mit Na

Rubidium, Caesium

Durch chemische Reduktion



11.4 Verwendung

Lithium

- Li-Salze spielen in der Medizin eine Rolle
- ${}^6\text{Li}^2\text{H}$ bzw. ${}^6\text{LiD}$ dient als Kernsprengstoff in Fusionswaffen
- Legierungsbestandteil zum Härten von Pb, Al und Mg
- Li-Ionenbatterien

Natrium

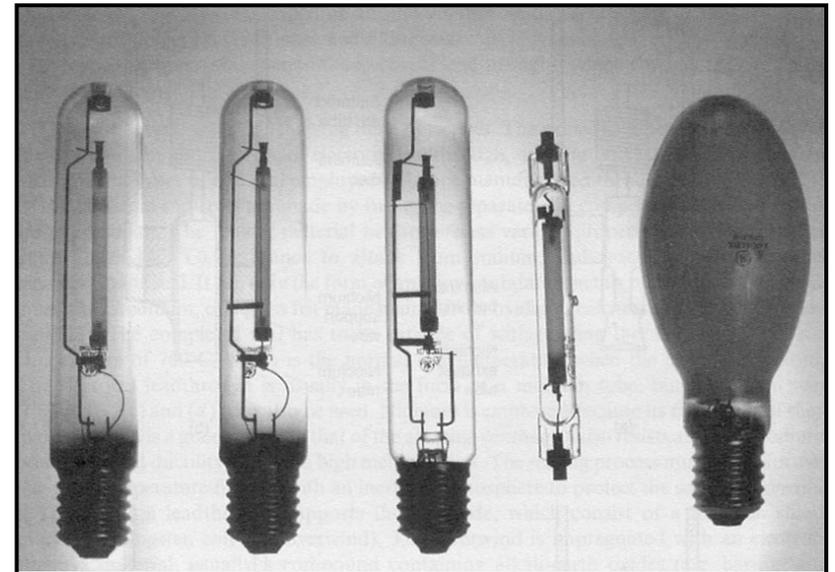
- Wichtiges Reduktionsmittel
- Ausgangsmaterial zur Synthese von Na_2O_2 , NaNH_2 , NaH , NaCN , Na/Pb
- Kühlmittel in schnellen Brutreaktoren
- Na-Nieder- und Na-Hochdruckgasentladungslampen (589.0 + 589.6 nm)

Kalium

- KCl , K_2SO_4 und KNO_3 als Düngemittel

Caesium

- Photoelektrischer Effekt \Rightarrow Photozellen
- ${}^{137}\text{Cs}$ ($t_{1/2} = 30$ a) ist ein β -Strahler (512 keV)
 \Rightarrow Strahlungsquelle in der Medizin

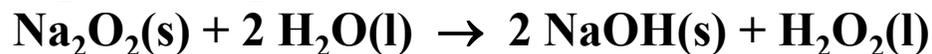


11.7 Sauerstoffverbindungen

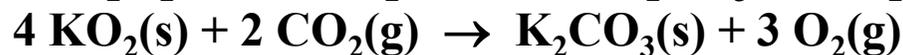
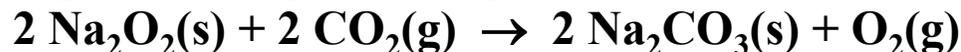
Die gering polarisierenden Alkalikationen stabilisieren auch große Anionen, d.h. die Reaktion mit Sauerstoff ergibt, außer beim Lithium, Peroxide und Hyperoxide

Metall	Produkt der Reaktion mit O ₂	Farbe
Li	Li ₂ O	weiß
Na	Na ₂ O ₂	weiß
K, Rb, Cs	KO ₂ , RbO ₂ , CsO ₂	orange

Alle Sauerstoffverbindungen reagieren heftig mit H₂O und bilden Hydroxide:



Reaktion mit CO₂ ergibt Carbonate:



⇒ KO₂ wird als CO₂- und H₂O-Absorber in Tauchgeräten eingesetzt

11.9 Biologische Aspekte

Lithium

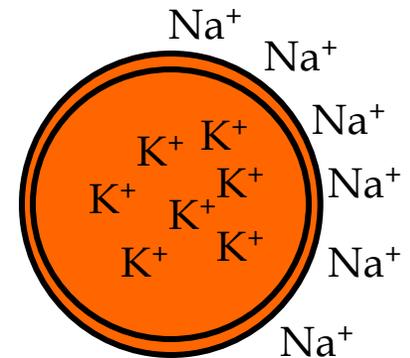
Behandlung von psychischen Erkrankungen (manische Depressionen)

- ⇒ Li greift im Gehirn in den Stoffwechsel ein (Blockierung einer enzymatischen Umsetzung bei der Mg^{2+} -Ionen eine Rolle spielen)
- ⇒ Schrägbeziehung Li/Mg

Natrium/Kalium

- Aufrechterhaltung von Membranpotentialen (~ 60 mV) mittels Konzentrationsgradienten von Na^+ und K^+ über den Zellmembranen ⇒ Signalleitung, Nierenfunktion
- Ionentransport erfolgt über Ionenkanäle

	Na^+ [mmol/l]	K^+ [mmol/l]
Rote Blutkörperchen	11	92
Blutplasma	160	10



Rubidium, Caesium

Keine biologische Bedeutung