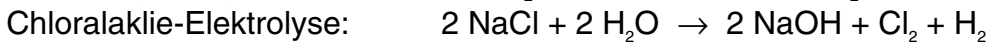
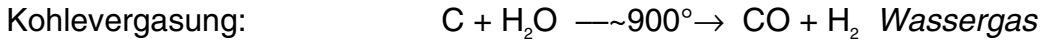
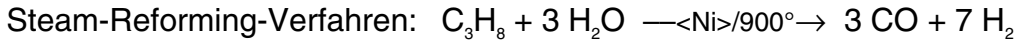


# Hauptgruppenelemente

## Wasserstoff

- Ein paar wichtige Daten: - H-H ist die stabilste homonukleare Bindung.  
 - Das negativ geladene Hydridion hat einen Ionenradius von 130 – 155 pm, was schon vergleichbar mit F<sup>-</sup> und Cl<sup>-</sup> ist

## Darstellung



## Hydride

LiH	BeH <sub>2</sub>	BH <sub>3</sub>	CH <sub>4</sub>	NH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> O	HF	kovalente, polare Verbindung, fähig H-Brücken zu bilden
NaH	MgH <sub>2</sub>	AlH <sub>3</sub>	SiH <sub>4</sub>	PH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> S	HCl	
KH	CaH <sub>2</sub>	GaH <sub>3</sub>	GeH <sub>4</sub>	AsH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Se	HBr	
RbH	SrH <sub>2</sub>	(InH <sub>3</sub> )	SnH <sub>4</sub>	SbH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> Te	HI	
CsH	BaH <sub>2</sub>	(TlH <sub>3</sub> )	(PbH <sub>4</sub> )	(BiH <sub>3</sub> )			

Salzartige Hydride: kovalente Verbindungen, die keine H-Brücken bilden oder (im Grenzbereich) nur schwache

Die Übergangsmetalle bilden Einlagerungsverbindungen, die nicht stöchiometrisch sind. Dabei sind H<sup>-</sup>-Ionen in Lücken dichtester Kugelpackungen.

## Übersicht Alkalimetalle

	Lithium, Li	Natrium, Na	Kalium, K	Rubidium, Rb	Cäsium, Cs
Kristallstruktur	kubisch-raumzentriert				
Schmelzpunkt	180 °C	98 °C	64 °C	39 °C	28 °C
Ionenradius	68 pm	97 pm	113 pm	147 pm	167 pm
Radius der Hydrathülle	340 pm	276 pm	232 pm	228 pm	228 pm
Hydride	NaCl-Struktur; thermische Stabilität nimmt ab				
Oxide	Li <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	KO <sub>2</sub>	RbO <sub>2</sub>	CsO <sub>2</sub>
weniger stabile	Li <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , LiO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> O, NaO <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> O, K <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Rb <sub>2</sub> O, Rb <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	Cs <sub>2</sub> O, Cs <sub>2</sub> O <sub>2</sub>
Halogenide	NaCl-Struktur, hochschmelzend				CsCl-Struktur
EN	1,0	1,0	0,9	0,9	0,9

## Darstellung

Li und Natrium werden durch Schmelzflusselektrolyse gewonnen. Kalium kann durch Reduktion mit Natrium gewonnen werden. Die dabei entstandene Legierung wird destilliert. Rubidium und Cäsium können ebenfalls durch Reduktion gewonnen werden, z.B. mit Zirkonium.

## Oxide

Li<sub>2</sub>O (und die anderen Oxide) kristallisiert in der Antifluoridstruktur. KO<sub>2</sub> (und die anderen Hyperoxide) kristallisiert in der NaCl-Struktur, wobei O<sub>2</sub><sup>-</sup> auf den Cl<sup>-</sup>-Plätzen ist.

## Besonder Eigenschaften

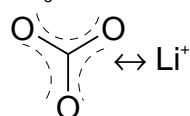


## Hauptgruppenelemente

Schlechte Koordinationseigenschaften, jedoch lassen sich mit Kronether oder Kryptanden Komplexe bilden. Der Komplex  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})]^+\text{Na}^-$  enthält sogar ein Natrium-Ion.

**Schrägbeziehung** von Lithium zu Magnesium:

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  zersetzt sich wie  $\text{MgCO}_3$  leichter als  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ :



Die Abstoßung ist höher als beim größeren Kation  $\text{Na}^+$

Dennoch sind die Carbonate von Mg und Li schwerer löslich als das von Na. Lithium- und Magnesiumoxid enthalten Oxidion, Natrium das Peroxidion.

Die Hydroxide sind von der Löslichkeit her ähnlich.

Die Chloride sind hygroskopisch.  $\text{NaCl}$  zieht Wasser nicht an.

## Übersicht Erdalkalimetalle

**Beryllium, Be   Magnesium, Mg   Calcium, Ca   Strontium, Sr   Barium, Ba**

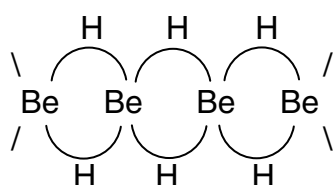
Kristallstruktur	hexagonal-dichteste KP		kubisch-dichteste KP		Kubisch- raum-zentr.
Schmelzpunkt	1285 °C	650 °C	845 °C	771 °C	726 °C
Ionenradius	45 pm	72 pm	100 pm	118 pm	135 pm
Hydride	Bildungsenthalpie nimmt zu; $\text{BaH}_2$ ist polymer, die andern Salze				
Oxide	MeO, von amphoter bis basisch				$\text{BaO}$ , $\text{BaO}_2$
Halogenide	von stark bis schwach hygroskopisch				
EN	1,5	1,2	1,0	1,0	0,9

### Darstellung

Beryllium, Magnesium, Calcium und Strontium können durch Schmelzflusselektrolyse dargestellt werden. Barium kann durch Reduktion von  $\text{BaO}$  gewonnen werden.

### Besonder Eigenschaften des Bors

#### Mehrzentrenbindung



Es handelt sich bei der  $(\text{BeH}_2)_x$ -Verbindung um eine  $3z-2e^-$ -Bindung. D.h. die Bindung von  $\text{Be-H-Be}$  enthält "nur" zwei Elektronen aber drei Zentren. Jedes Berylliumatom geht somit mit vier Wasserstoffatomen tetraedrisch angeordnet eine Bindung ein, gibt aber nur zwei Elektronen in zwei Verbindungen.

#### Rückbindung

$\text{BeCl}_2$  bildet Ketten in den Beryllium tetraedrisch Koordiniert ist. Dabei bildet Beryllium drei kovalente Bindungen und eine Rückbindung aus.

### Schrägbeziehung

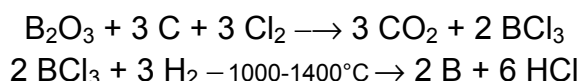
$\text{BeCl}_2$  ist wie  $\text{AlCl}_3$  hydrolyseempfindlich und sehr gut in  $\text{Et}_2\text{O}$  löslich.  $\text{BeO}$  gibt es wie das Oxid des Aluminiums in zwei Formen einer unlöslichen sehr harten und einer amphoteren. Sowohl Beryllium als auch Aluminium bilden Mehrzentrenbindungen aus, Magnesium tut das nicht.

Übersicht 3. Hauptgruppe

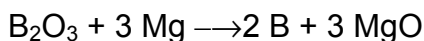
	Bor, B	Aluminium, Al	Gallium, Ga	Indium, In	Thallium, Tl
Kristallstruktur	kovalente Bindungen	kubisch-dichteste KP	ortho-rhombisch	kubisch-dichteste KP	hexagonal-dichteste KP
Schmelzpunkt	2180 °C	660 °C	30 °C	156 °C	302 °C
Me <sup>+</sup> -Beständigkeit	—→ nimmt zu				
Halogenide	—→ Salzcharakter nimmt zu				
EN	2,0	1,5	1,8	1,5	1,4
Oxide E <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Netzstruktur	Korund	5 Strukturen	Korund	Korund + Ti <sub>2</sub> O

**Darstellung**

Bor



oder



Aluminium

Bayer-Verfahren  $Al(OH)_3 + NaOH \xrightarrow{-170^\circ / \text{Druck}} Na[Al(OH)_4]$ -Lsg. mit  $Al(OH)_3$  impfen

Die  $Al(OH)_3$  Kristalle werden bei 1200°C entwässert. Es bildet sich Korund:  $Al_2O_3$ . Dieses wird in einer Schmelze in eine Kohlenstoffwanne (Kathode) gegeben und eine Kohlenstoff-Stab als Anode eingetaucht:

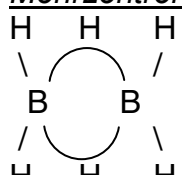


Gallium, Indium und Thallium

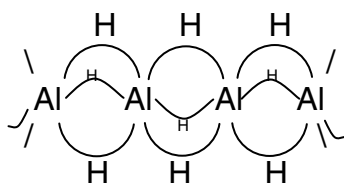
Ga, In und Tl können durch Elektrolyse ihrer Sülzlösungen dargestellt werden.

**Besondere Eigenschaften**

Mehrzentrenbindung

  $B_2H_6$  enthält vier  $2z-2e^-$ -Bindungen, also die "Standart-Elektronenpaarbindung" und zwei  $3z-2e^-$ -Bindungen. Jedes Boratom gibt in je eine Bindung mit dem „Wasserstoffbrückenatom“ ein Elektron, das andere kommt vom Wasserstoff.

Diboran kann aus  $BCl_3$  und  $LiAlH_4$  gewonnen werden.

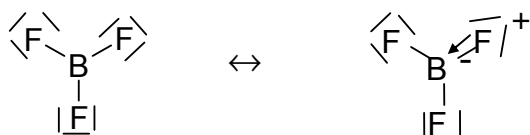


Aluminiumhydrid liegt nur als Polymer vor.  $AlH_3$  und  $Al_2H_6$  sind flüchtig. Aluminiumhydrid wird Alan genannt. Am Al ist die KZ 6. Verbindungen wie  $LiAlH_4$  sind Alanate und Salze von  $Al(OH)_3$  Aluminate.

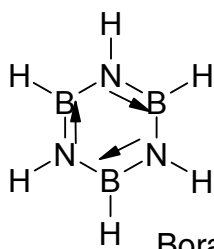
Rückbindung im Bor

$BF_3 < BCl_3 < BBr_3 < BI_3$  zunehmende Lewis-Acidität, weil abnehmende  $\pi$ -Überlappung.

Durch die Rückbindung ist das Bor zeitweise negativ geladen



## Hauptgruppenelemente



Im Borazin ähnelt die Rückbindung einem delokalisierten  $\pi$ -System, deshalb ist es dem Benzol sehr ähnlich und hat eine Kristallstruktur wie Graphit oder Diamant.

Borazin wird aus  $\text{BCl}_3$  und  $\text{NH}_4\text{Cl}$  und folgender Hydrieren mit  $\text{NaBH}_4$  gebildet.

### Übergangsmetall-Kontraktion

Gallium und Thallium fallen vom EN-Wert, Ionisierungsenergie usw. aus der Reihe dies liegt an den zusätzlichen d- bzw. f-Orbitalen. Diese führen zu einem stärker geladenen Kern, der aber nicht ausreichend durch die Orbitale abgeschirmt ist.

### Schrägbeziehung

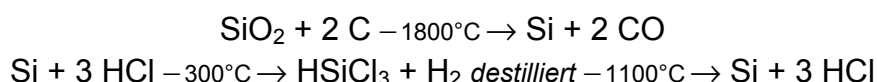
Bor und Silicium sind harte, hochschmelzende Halbmetalle mit Halbleitereigenschaften. Die Hydride sind zahlreich und alle flüchtig. Die Chloride sind flüssige monomere.  $\text{AlCl}_3$  hingegen ist kristallin und als Flüssigkeit oder Gas ein Dimer.  $\text{B}_2\text{O}_3$  neigt zur Glasbildung.

### Übersicht 4. Hauptgruppe

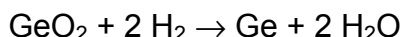
	Kohlenstoff, C	Silicium, Si	Germanium, Ge	Zinn, Sn	Blei, Pb
Kristallstruktur	Diamant, Graphit	Diamantstruktur	Diamantstruktur	Diamant od. metallisch	kubisch-dichteste KP
Schmelzpunkt	3800 °C	1410 °C	947 °C	232 °C	327 °C
Metallischer Charakter	—→ nimmt zu				
EN	2,5	1,7	2,0	1,7	1,6
Oxide $\text{EO}_2$	gas	Quarz	Christobalit	Rutil	$\text{PbO}$ KZ=4

### Darstellung

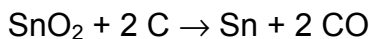
#### Silicium



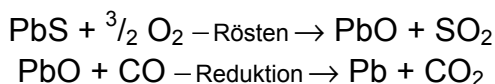
#### Germanium



#### Zinn



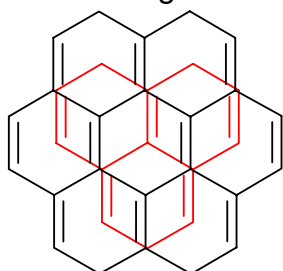
#### Blei



### Wichtige Eigenschaften

#### Strukturen des Kohlenstoff

Zwei wichtige Strukturen des elementaren Kohlenstoffs sind die Graphit-Struktur und der Diamant.

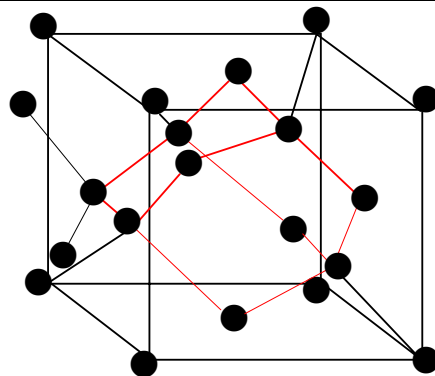
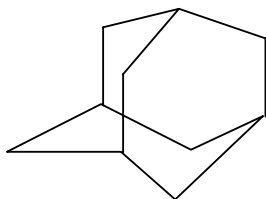


Die Graphit-Struktur ist die thermodynamisch stabile Form. Sie besteht aus zusammengefügt Benzolringen. Das  $\pi$ -System ist über die gesamte Fläche delokalisiert. Zwischen den Schicht besteht eine van-der-Waals-Wechselwirkung. In der Ebene kann Strom fließen, Graphit ist ein zweidimensionaler Leiter. Die BO ist  $1 \frac{1}{3}$ .

## Hauptgruppenelemente

Der Diamant besteht aus einem Gerüst von Adamantan-Käfigen. Die Koordinations-Zahl ist 4. Der Diamant ist ein guter Wärmeleiter.

Adamantankäfig:



### Siliciumoxide

#### **Hyperkonjugation**

Durch die Hyperkonjugation ist die Si-O-Bindung stabiler. Die  $\sigma_p^*$ -Orbitale des Siliciums wechselwirken mit einem p-Orbital des Sauerstoff und eine Art  $\pi$ -Bindung kommt zustande:



Es fließt Elektronendichte der p-Orbitale des O in die leeren Orbitale des Si.

Es gibt aber auch die Theorie einer (p-d)- $\pi$ -Bindung. Diese Fähigkeit einer Überlappung der p- mit den d-Orbitale nimmt von rechts nach links und oben nach unten im PSE ab, d.h. Chlor bildet mit hoher Wahrscheinlichkeit Doppelbindungen aus. Für eine Wechselwirkung sollten die Orbitale nahezu gleich groß sein. Dies ist bei hoher Ladungsdichte wie bei Chlor gegeben.

#### **SiO<sub>2</sub>-Modifikationen**

Quarz: schraubenförmige Anordnung der SiO<sub>n</sub> mit KZ=4 am Si und KZ=2 am O      bei RT stabil

Tridymit: Wurzit-Struktur (s.o.)      bei 870 – 1470 °C stabil

Cristobalit-Struktur (s.o.)      bei 1470 – 1705 °C stabil

Stiskovit: Rutilstruktur mit KZ=6 am Si      bei hohem Druck

In Wasser bildet SiO<sub>2</sub> in geringer Konzentration Kieselsäure, H<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>. Diese kondensiert bei höherer Konzentration zu Polykieselsäuren. Dies geht so lange bis schließlich SiO<sub>2</sub> übrig bleibt. In Silicaten ist Si tetraedrisch von O koordiniert. Es entstehen Ketten aus Ringen mit 6 SiO<sub>4</sub> über O verknüpft.

### Zinn

$\alpha$ -Zinn (grauer) ist die halbmimetallische Form und hat die Diamantstruktur.

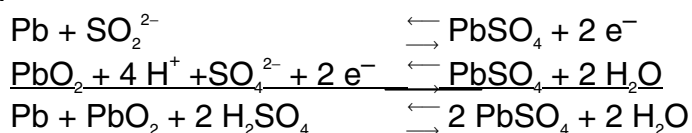
$\beta$ -Zinn (weißer) ist die metallische Form und liegt in oktaedrischer Form vor

Sn(II)-Verbindungen sind Reduktionsmittel. Da von Sn<sup>4+</sup> die Elektronegativität höher ist bildet es mit elektronegativeren Partnern nicht wie Sn<sup>2+</sup> Moleküle mit ionischem Charakter (SnCl<sub>2</sub> ist fest), sondern weniger polarisierte wie z.B. SnCl<sub>4</sub>, das flüssig ist.

### Blei

Passivierung: wie andere Metalle (z.B. Chrom) bildet Blei eine Oxidschicht auf der Oberfläche, die es vor starken Oxidationsmittel wie Salpetersäure schützt.

Reaktionen im Bleiakкумуляtor:

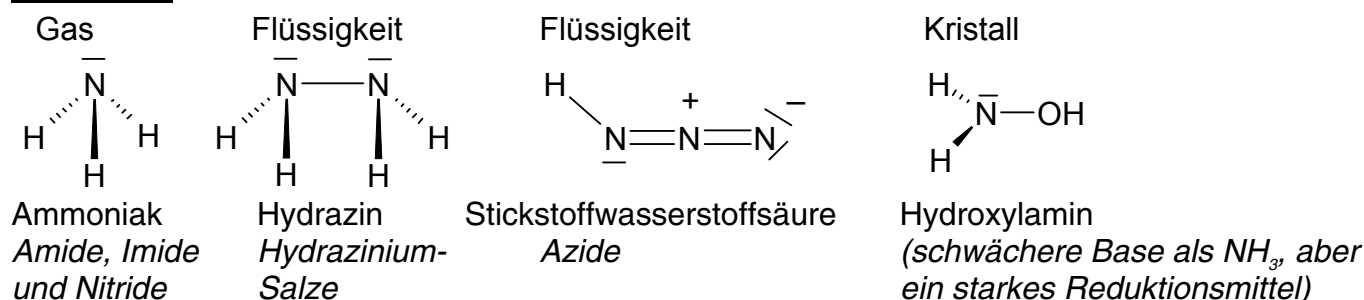


Übersicht 5. Hauptgruppe

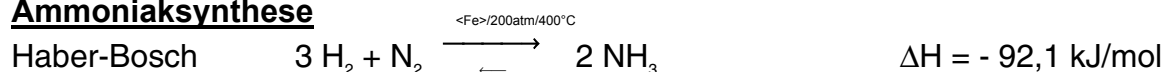
	Stickstoff, N	Phosphor, P	Arsen, As	Antimon, Sb	Bismut, Bi
Farbe	farblos	weiß, rot, schwarz	metallisch grau, gelb	metallisch grau	metallisch rötlich
Summenformel	N <sub>2</sub>	P <sub>4</sub> ; P <sub>n</sub>	As <sub>n</sub> ; As <sub>4</sub>	Sb <sub>n</sub>	Bi <sub>n</sub>
Struktur	molekular	Tetraedrisch; gewinkelte Ketten; Schichten aus Sechsringen	Schichten aus gewellten Sechsringen; Tetraedrisch	graues Arsen	graues Arsen
Sauerstoffverb.	viele	Tetraedrisch	Tetraedrisch; Schichten aus Zwölfringen	Tetraedrisch; schichten Band aus Achtringen	-
Oxid als Ox-Mittel	Stärkstes	3.-Stärkstes	2.-Stärkstes	4.-Stärkstes	-
Wasserstoffverb.	Ammoniak, Hydrazin, Hydroxylamin, HN <sub>3</sub> -Säure	Posphan	Arsan (zerfällt beim Erhitzen)	Stiban (bei RT instabil)	(Bismutan) unbekannt
Salzcharakter nimmt zu	N(Hal) <sub>3</sub> KZ=3; explosiv	P(Hal) <sub>3</sub> KZ=3	As(Hal) <sub>3</sub> KZ=3	Sb(Hal) <sub>3</sub> KZ=3+3	Bi(Hal) <sub>3</sub> KZ=6
EN	3,1	2,1	2,2	1,8	1,7
Ionisierungsenerg.	1400	1060	965	830	770

Stickstoff

Strukturen



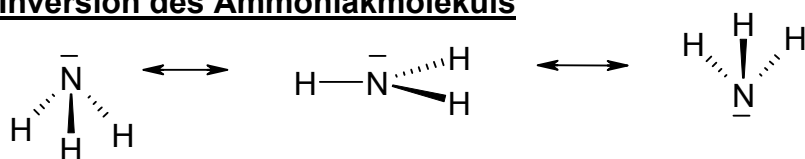
Ammoniaksynthese



Auch bei der Verwendung von Katalysatoren ist erst bei über 400° C die Geschwindigkeit ausreichend groß. Weil aber dann das Gleichgewicht links liegt (Le Châtelier) muss hoher Druck angewandt werden.

Der verwendete Eisenkatalysator ist im Ausgangszustand Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, das sich beim Erhitzen in Anwesenheit von anderen Stoffen in α-Fe umwandelt. N<sub>2</sub> und H<sub>2</sub> adsorbieren an der Oberfläche und bilden NH<sub>3</sub>

Inversion des Ammoniakmoleküls

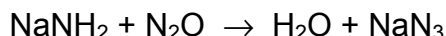


Die Barriere für die Inversion beträgt lediglich 24,5 kJ/mol, deshalb finden ~10<sup>10</sup> Vorgänge pro Sekunde statt. Aufgrund der Inversion ist der tetraedrische Ammoniak nicht optisch aktiv, wenn er drei verschiedene Reste gebunden hat (NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>R<sub>3</sub>) wie Phosphan.

## Hauptgruppenelemente

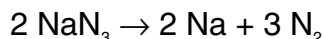
Die Nitride sind entweder salzartig (Li, Erdalkalimetalle, Lanthanoide oder Actinoide), kovalent (3. – 5. Hauptgruppe) oder metallartig (4. – 8. Nebengruppe). Letzteres ist eine Einlagerungsverbindung. Natrium, Kalium usw. bilden vorwiegend Amide und Imide aus.

### Azide



Azide ( $\text{N}_3^-$ ) sind Pseudohalogenide. Sie fallen z.B. mit Silbernitrat aus.

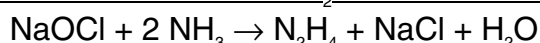
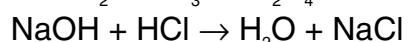
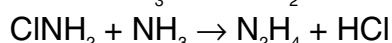
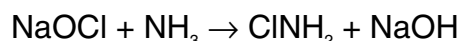
Natriumazid ist in Airbags als Gas vorhanden, denn durch elektrische Zündung entwickelt sich aus  $\text{NaN}_3$  ein großes Gasvolumen:



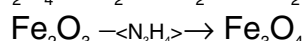
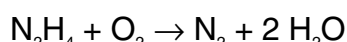
Im Gegensatz zur protonierten Säure ist das Anion symmetrisch gebaut, denn  $\text{HN}_3$  enthält zwei unterschiedliche Bindungen. Die eine ist eine Mischung aus Einfach- und Zweifachbindung, die andere eine aus Zweifach- und Dreifachbindung.

### Hydrazin

Raschig-Synthese:



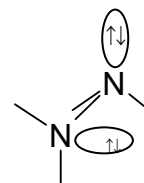
Hydrazin explodiert beim Erhitzen und zerfällt dabei in Stickstoff und Ammoniak. Es ist ein Korrosionsschutz:



$$\Delta H^\circ = -623 \text{ kJ/mol}$$

*Raketentreibstoff*

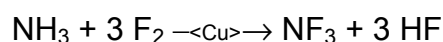
Die freien Elektronenpaare liegen rechtwinklig zueinander:



Genauso wie  $\text{H}_2\text{NOH}$  ist  $\text{N}_2\text{H}_4$  eine schwächer Base, aber ein starkes Reduktionsmittel, dabei wird  $\text{N}_2\text{H}_4$  zu  $\text{N}_2$  oxidiert.

### Halogenverbindungen

Fluor:



*farbloses Gas*

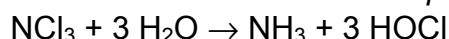
Es reagiert mit  $\text{H}_2\text{O}$ -Dampf durch Zündung:  $\text{NF}_3 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{HNO}_2 + 3 \text{HF}$

*anderes Verhalten in  $\text{H}_2\text{O}$  aufgrund der Bindungspolarität*

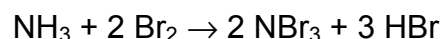
Chlor:



*hochexplosives gelbes Öl*



Brom:



*rote, explosive Kristalle*

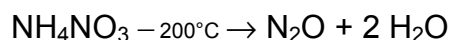
Iod:  $2 \text{NH}_3 + 2 \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3 \cdots \text{I}_2 \xrightarrow{+2\text{NH}_3 / -2\text{NH}_4\text{I}} 2\text{NH}_2\text{I} \xrightarrow{-2\text{NH}_3} \text{NHI}_2 \xrightarrow{+2\text{NH}_2\text{I} / -\text{NI}_3} \text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$

Mit Iod bildet sich kein reines Sticksstofftriiodid, sondern rotschwarze, explosive Kristalle, wobei  $(\text{NI}_3)_n$  Ketten bildet, die von  $\text{NH}_3$  umlagert sind.

### Oxide

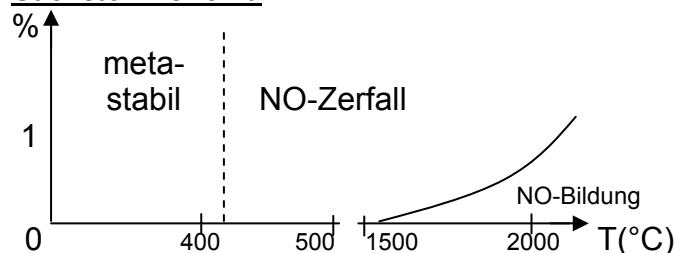
Alle Oxide sind endotherme Verbindungen und sie zerfallen bei Erhitzen.

#### Distickstoffmonoxid (Lachgas)



Farbloses Gas, das bis 600°C metastabil ist.

#### Stickstoffmonoxid

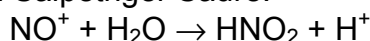


Ostwald-Verfahren:

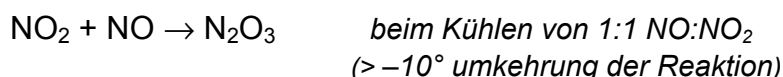


Das Gas ist monomer, festes NO bildet das Dimer, das diamagnetisch ist und in cis-Form vorliegt.

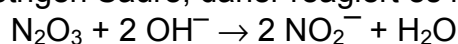
Stickstoffmonoxid lässt sich leicht oxidieren, wobei sich das Nitrosylkation bildet. Mit Wasser reagieren die Salze des Kations zu Salpetriger Säure:



#### Distickstofftrioxid



N<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ist das Anhydrid der Salpetrigen Säure, daher reagiert es mit Laugen zu Nitrit:

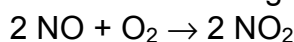


Es ist planar gebaut und die N-N-Bindung ist schwach.

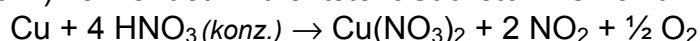
Es ist besser als [NO<sup>+</sup>][NO<sub>2</sub><sup>-</sup>] zu beschreiben.

#### Stickstoffdioxid

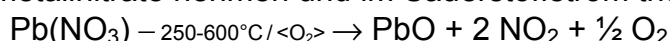
NO<sub>2</sub> ist ein Nebenprodukt bei der Salpetersäure-Herstellung:



Im Labor kann es durch Reaktion von Kupfer mit konzentrierter Salpetersäure hergestellt werden. Wenn halbkonzentrierte (8 N) verwendet wird entsteht StickstoffMONoxid.



Man kann ebenso Schwermetallnitrate nehmen und im Sauerstoffstrom thermisch Zersetzen:



Das monomer-dimer-Gleichgewicht ist temperaturabhängig. Bei 27°C sind 20 % und bei 100°C 90 % Distickstofftetraoxid dissoziiert:



## Hauptgruppenelemente

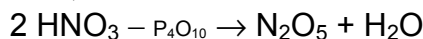
$N_2O_4$  ist von der Oxidationsstufe des Stickstoffs zwischen Salpetriger und Salpeter-Säure (+3, +4, +5). Deshalb zersetzt es sich logischerweise beim Versetzen mit Lauge in diese:



Wie bei NO gibt es auch hier durch Oxidation ein Kation:  $NO_2^+$ , das Nitrylkation.

### Distickstoffpentaoxid

$N_2O_5$  ist das Anhydrid der Salpetersäure, also lässt es sich durch Trocknen dieser herstellen:

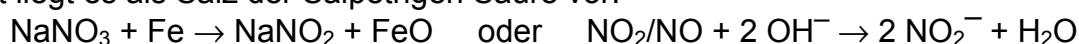


Distickstoffpentaoxid bildet farblose Kristalle, die bei  $32^\circ C$  sublimieren.

### Sauerstoffsäuren

#### Salpetrige Säure

$HNO_2$  ist in Lösung unbeständig und kann nur als Gas isoliert werden. Dennoch taucht es häufig auf. Als Nitrit liegt es als Salz der Salpetrigen Säure vor:



Als Umkehrung zu den obigen Reaktionen kann Nitrit als Reduktionsmittel benutzt werden.

#### Salpetersäure

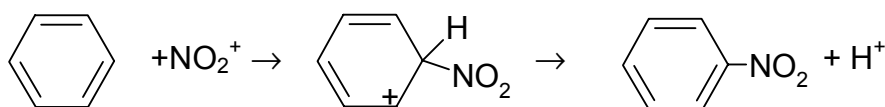
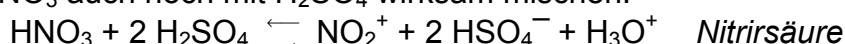
Großtechnisch wird  $HNO_3$  durch Einleiten von  $N_2O_4$  in Wasser hergestellt. Wobei letzteres erst durch folgende Prozess hergestellt wird: Haber-Bosch ( $N_2 + 3H_2 \rightarrow 2NH_3$ ), Ostwald und Oxidieren von NO. Beim Einleiten von  $N_2O_4$  in  $H_2O$  disproportioniert dieses in  $HNO_3$  und  $HNO_2$ , wobei die Salpetrige Säure gleich wieder in Salpetersäure, NO und Wasser zerfällt.

$HNO_3$  ist ein Oxidationsmittel, ein sehr starkes! Salpetersäure löst Kupfer, Silber und Quecksilber, nicht aber Gold und Platin. Dafür muss sie mit Salzsäure gemischt werden, um Königswasser herzustellen:

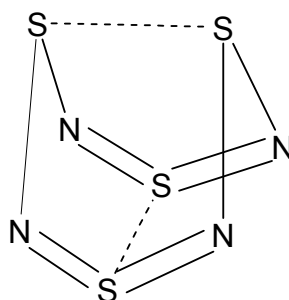
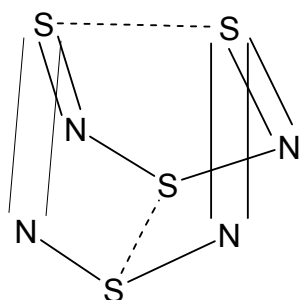
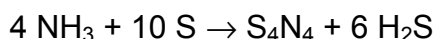


Königswasser enthält aktives Chlor, das mit den Metallen Chlorokomplexe bildet.

Außer mit HCl kann man  $HNO_3$  auch noch mit  $H_2SO_4$  wirksam mischen:



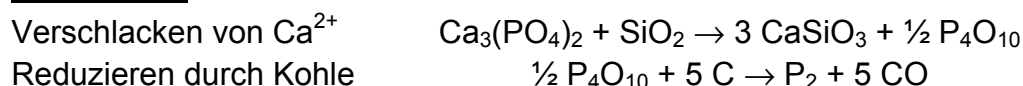
### Schwefelverbindung



$S_4N_4$  bildet orangefarbene, wasserunlösliche, explosive Kristalle.

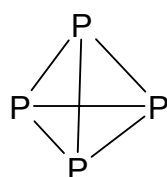
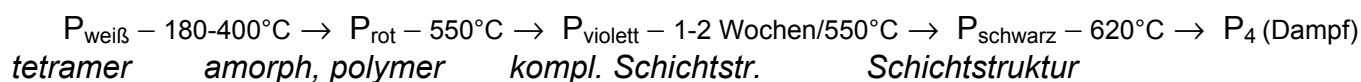
## Phosphor

### Darstellung

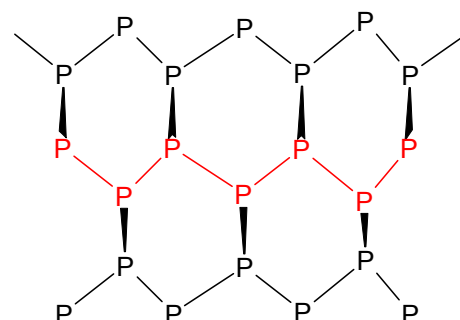


Phosphor liegt hier lediglich deshalb als  $\text{P}_2$  vor, da die obigen Reaktionen bei  $1500^\circ\text{C}$  ablaufen. Mit Wasser abgeschreckt wird aus dem Dimer der farblose („weiße“) Phosphor  $\text{P}_4$ .

### Modifikationen



unlöslich in  $\text{CS}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$   
 Halbleiter  
 rote Reihe oben, schwarze unten

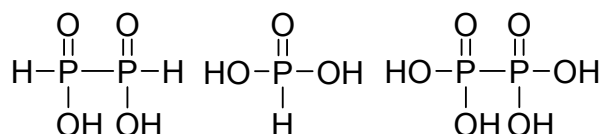


### Oxide

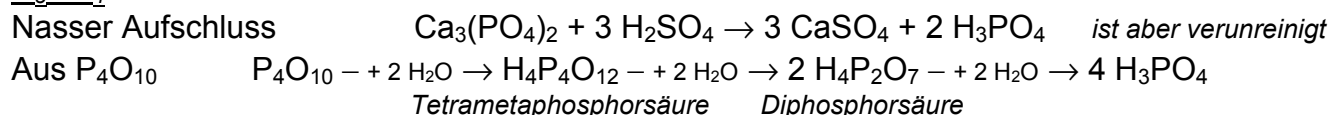
Beim Verbrennen von  $\text{P}_4$  entsteht bei stöchiometrisch korrektem Verhältnis  $\text{P}_4\text{O}_6$  und bei Sauerstoff-Überschuss  $\text{P}_4\text{O}_{10}$ . Ersteres ist das Anhydrid der Phosphonsäure, zu welcher es in kaltem Wasser reagiert (mit heißem außerdem:  $\text{P}$ ,  $\text{PH}_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ). Das zweite Oxid kann als Anhydrid der Orthophosphorsäure genannt werden, da es über Zwischenstufen zu dieser hydrolisiert.  $\text{P}_4\text{O}_{10}$  ist kein Oxidationsmittel und fällt damit aus der Reihe:  $\text{N}_2\text{O}_5$ , ... ,  $\text{As}_2\text{O}_5$ .

### Sauerstoffsäuren

Oxidationsstufe	+1	+3	+5
Mono-Säuren	$\text{H}_3\text{PO}_2$	$\text{H}_3\text{PO}_3$	$\text{H}_3\text{PO}_4$
	<i>einbasig</i>	<i>zweibasig</i>	<i>dreibasig</i>
	Phosphins.	Phosphons.	Phosphors.
Oxidationsstufe	+2	+4	
Di-Säuren	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_4$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$	
	<i>zweibasig</i>	<i>vierbasig</i>	
	Hypodiphosphons.	Hypodiphosphors.	



### $\text{H}_3\text{PO}_4$



Tertiäre Phosphate ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) kommen vor allem im Mineralreich vor. Sekundäre Phosphate ( $\text{HPO}_4^{2-}$ ) können aus Tertiären durch Versetzen mit halbkonzentrierter Schwefelsäure hergestellt werden (bei der Herstellung von Phosphorsäure muss verdünnte genommen werden). Wenn es erhitzt wird, entsteht unter Wasserverlust das Diphosphat. Primäres Phosphate ( $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ ) kann man aus Tertiären durch Versetzen mit Phosphorsäure gewinnen. Beim Erhitzen entsteht Metaphosphat ( $\text{PO}_3^-$ )<sub>x</sub>. Bei x = 3 bildet sich ein Ring, bei x gegen Unendlich eine Kettenstruktur.

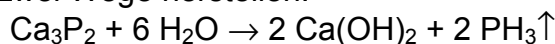
## Halogenverbindungen

Es gibt Verbindungen von Typ  $PX_3$ , pyramidal,  $PX_5$ , bipyramidal und  $P_2X_4$ , hierbei sind Dreiecksformen  $PX_2$  über den Phosphor in cis-Form verbunden. Die Beständigkeit der Verbindungen nimmt von Fluor nach Iod ab. Die Fluorverbindungen lassen sich allgemein aus der Chlorverbindung mit HF bzw.  $AsF_5$  im Austausch herstellen. Die andern werden aus den Elementen gewonnen ( $P_2Br_4$  gibt es nicht).

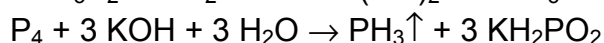
Die F-Verb. sind Gase,  $PCl_5$ ,  $PBr_5$  und die Iodverbindungen sind Kristalle und  $PCl_3$ ,  $PBr_3$  und  $P_2Cl_4$  sind Flüssigkeiten.

## Wasserstoffverbindungen

Theoretisch gibt es  $PH_3$ ,  $P_2H_4$ ,  $P_3H_5$  usw. Jedoch ist eigentlich nur Phosphan,  $PH_3$ , von größerer Bedeutung. Es lässt sich über zwei Wege herstellen:



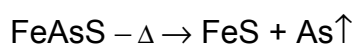
oder



Phosphan ist ähnlich wie CO toxisch. Es ist nicht Inversionsaktiv, da sich der Bindungswinkel in Richtung der schwereren Elemente  $90^\circ$  nähert. Dadurch ist es optische Aktiv (vergl.  $NH_3$ )

## Arsen

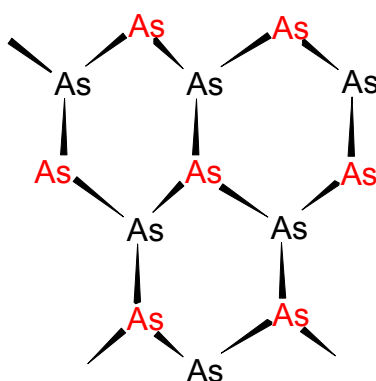
### Darstellung



### Modifikationen

$As_{gas}$   $\xrightarrow{\text{Abschrecken}}$   $As_{gelb}$   $\xrightarrow{-20^\circ C}$   $As_{grau}$   $\xrightarrow{-270^\circ C}$   $As_{schw.,amorph}$   $\xrightarrow{-100-175^\circ C / <Hg>}$   $As_{schw.,krist.}$   
*tetramer*                      *analog  $P_{weiß}$*                       *6-Ringe-Strukt.*                      *analog  $P_{rot}$*                       *wie  $P_{schwarz}$*   
*instabil*

metallisch, grau, glänzend  
 leitet elektrischen Strom  
 rote oben, schwarze unten,  
 dadurch gewellte Schichten



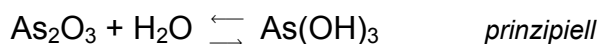
### Oxide

Bei Verbrennen von Arsen können zwei Formen des As(III)-Oxids entstehen: die kubische Form (Arsenolith) ist die etwas stabilere. Sie entspricht der  $P_4O_6$ -Form. Die monokline Form (Claudetit) entsteht bei  $180^\circ C$  ist eine gewellte Schichtstruktur, die grauem Arsen entspricht, wenn die Bindungen durch Sauerstoff-Brücken ersetzt werden.

Das Arsen(V)-Oxid kann durch entwässern der Arsensäure gewonnen werden. Es ist ein stärkeres Oxidationsmittel als  $Sb_2O_5$  und auch als  $P_4O_{10}$ . Dies liegt an der Kontraktion mit den Übergangsmetallen. Arsen hat eine erheblich höhere Kernladung, welche durch die d-Orbitale nicht so gut abgeschirmt wird.

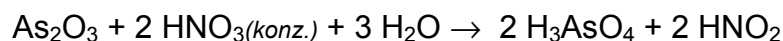
### Sauerstoffsäuren

#### Arsenige Säure



$H_3AsO_3$  ist eine dreibasige Säure, die nicht frei isolierbar ist. Sie ist entsprechend der zunehmenden Basizität in den Hauptgruppen schwächer als die Sauerstoffsäuren des Stickstoffs.

### Arsensäure



$\text{H}_3\text{AsO}_4$  kann nicht aus dem Anhydrid  $\text{As}_2\text{O}_5$  hergestellt werden, aber umgekehrt  $\text{As}_2\text{O}_5$  durch Trocknen aus der Säure. Um die Säure zu gewinnen muss As(III)-Oxid unter  $\text{H}_2\text{O}$ -Anwesenheit oxidiert werden.

### Weitere Verbindungen

Arsenwasserstoff (Arsan)  $\text{AsH}_3$  ist eine flüchtige Verbindung, die aus der Marsh'schen Probe bekannt ist. Halogenverbindungen gibt es mit Arsen weniger als bei Stickstoff. Bekannt sind vor allem  $\text{AsX}_3$ -Verbindungen, wobei  $\text{AsF}_3$  auch aus den Elementen gewonnen werden kann.  $\text{AsCl}_5$  ist interessanterweise nicht so beständig wie  $\text{PCl}_5$  und  $\text{SbCl}_5$ , sondern zersetzt sich schon über  $-50^\circ\text{C}$  (Übergangsmetall-Kontraktion, s.o.)

## Antimon

### Darstellung



Die Struktur entspricht grauem Arsen, also gewellte 6-Ring-Struktur, leitet aber besser.

### Oxide

#### $\text{Sb}_2\text{O}_3$

1. Struktur entspricht  $\text{P}_4\text{O}_6$
2. Struktur entsteht ab  $606^\circ\text{C}$  und ist eine rhombische Modifikation aus 6-Eck-Ringen in einem Band

$\text{Sb}_2\text{O}_4$  entsteht bei etwas mehr Sauerstoffzufuhr ( $800^\circ\text{C}$ ) und  $\text{Sb}_2\text{O}_5$  bei noch mehr Sauerstoff. Die zweite Struktur ist schlecht charakterisiert und die erste entspricht  $\text{Sb}^{3+}[\text{SbO}_4]^{3-}$ .

Die Oxide haben in Wasser amphotere Eigenschaften, deren Strukturen nicht ganz bekannt sind. Es gibt aber z.B. das Molekül  $\text{H}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ .

### Halogenide

Die Halogenverbindungen des Antimons sind fast nur noch kristallin. Außer der Zusammensetzung  $\text{SbX}_3$  sind nur noch  $\text{SbF}_5$  (flüssig, Trimer) und  $\text{SbCl}_5$  (flüssig, Monomer) bekannt.

## Bismut

Darstellung: analog Antimon

Struktur: analog Antimon, metallisch, das Verhältnis der verschiedenen Bindungslängen in der Struktur ist hier am nächsten zu eins wie bei einem Metall

### Verbindungen

$\text{Bi}_2\text{O}_3$  ist ein basisches Oxid, das sich nur in Säuren unter Salzbildung löst. Die Halogenide sind nur noch kristallin und neben den  $\text{BiX}_3$  (aus den Elementen) gibt es lediglich  $\text{BiF}_5$ .

**Übersicht 6. Hauptgruppe (Chalkogene)**

	Sauerstoff, O	Schwefel, S	Selen, Se	Tellur, Te
Farbe	farblos	gelb	rot oder grau	Grau
Summenformel	O <sub>2</sub>	S <sub>8</sub>	Se <sub>8</sub> ; Se <sub>x</sub> -Ketten	Te <sub>x</sub> -Ketten
Struktur	molekular	Kronenstruktur	Kronenstruktur; helicale Ketten	helicale Ketten
Sauerstoffverb.	O <sub>3</sub>	SO <sub>2</sub> , SO <sub>3</sub> Gase	SeO <sub>2</sub> , SeO <sub>3</sub> Feststoffe	TeO <sub>2</sub> Feststoff KZ=4
Wasserstoffverb.	Wasser, Wasserstoff- peroxid	Schwefelwasserstoff H <sub>2</sub> S <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ... (zunehmend unbest.)	H <sub>2</sub> Se stärkere Säure	H <sub>2</sub> Te stärkste Säure
EN	3,5	2,4	2,5	2,0
Ionisierungsenergien	1310	1000	950	870

**Sauerstoff**

**Darstellung**

Technisch: fraktioniertes Destillieren (Rektifikation) von flüssiger Luft. Siedepunkt (-183°C)

Labor: H<sub>2</sub>O –Elektrolyse→ H<sub>2</sub> + ½ O<sub>2</sub> oder KClO<sub>3</sub> –500°C/<MnO<sub>2</sub>>350°C→ KCl + ¾ O<sub>2</sub>

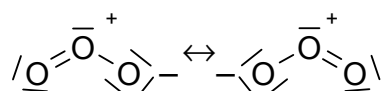
**Strukturen**

Triplett-Sauerstoff ist die übliche Struktur des O<sub>2</sub>. Er wird mit <sup>3</sup> gekennzeichnet es gibt aber auch den Singulett-Sauerstoff, <sup>1</sup>O<sub>2</sub>. Hierbei handelt es sich um eine energiereichere Form. Er ist diamagnetisch, weil die beiden ungepaarten Elektronen in den π\*-Orbitalen einen entgegengesetzten Spin haben. Normalerweise ist O<sub>2</sub> also paramagnetisch.

Peroxidion	O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	Bindungslänge	Lediglich das peroxidion ist diamagnetisch
Hyperoxidion	O <sub>2</sub> <sup>-</sup>		
Sauerstoff-Molekül	O <sub>2</sub>	nimmt ab,	
In Dioxygenylverbindung:	O <sub>2</sub> <sup>+</sup> -Ion	Bindungsr. zu:	
		↓ 1; 1,5; 2; 2,5	

O<sub>2</sub><sup>2-</sup> ist in Verbindungen mit den Alkalimetallen, Ca, Sr und Ba enthalten, O<sub>2</sub><sup>-</sup> in Verbindungen mit K, Rb, Cs (verzerrte NaCl-Struktur) und Li, Na, Ba, Sr (komplizierte Struktur).

Ozon kann man als Oxid des Sauerstoffs bezeichnen. Es besitzt zwei Grenzstrukturen und absorbiert UV-Strahlung in den oberen Schichten der Atmosphäre.



Das π-Molekülorbital des Ozon zeigt eine 3-Zentren-2-Elektronen Bindung.

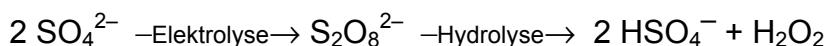
**Wasserstoffverbindungen**

**Wasser**

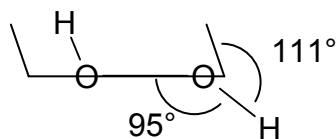
Was weis man noch nicht über Wasser? Vielleicht, dass es neun Modifikation von Eis gibt? Das normale Eis ist ähnlich der Tridymit-Struktur des SiO<sub>2</sub>.

## Hauptgruppenelemente

### Wasserstoffperoxid



Es ist unmöglich Wasserstoffperoxid aus den Elementen zu gewinnen ohne über Umwege. Heute wird es großtechnisch mit Anthrachinon synthetisiert, das mit  $\text{H}_2$  und Palladium katalytisch zu Anthrahydrochinon hydriert wird. Durch Oxidation mit Luft entsteht  $\text{H}_2\text{O}_2$  und wieder Anthrachinon.



Durch die verdrillte Kettenstruktur wird die Abstoßung der freien Elektronenpaare verringert. Die O-O-Bindung ist so schwach, dass bei hoher Temperatur Wasserstoffperoxid explodiert.

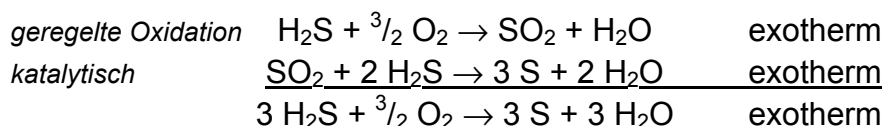
## Schwefel

### Darstellung

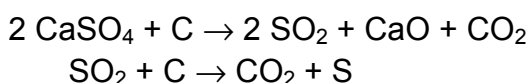
#### Frasch-Verfahren

Mit diesem Verfahren wird heutzutage Schwefel großindustriell gefördert. Dabei wird bis zu  $170^\circ\text{C}$  heißes Wasser unter Druck in unterirdische Lagerstätten gepresst. Mit heißer Druckluft wird der flüssige Schwefel zusammen mit dem Wasser durch ein drittes Rohr nach oben befördert.

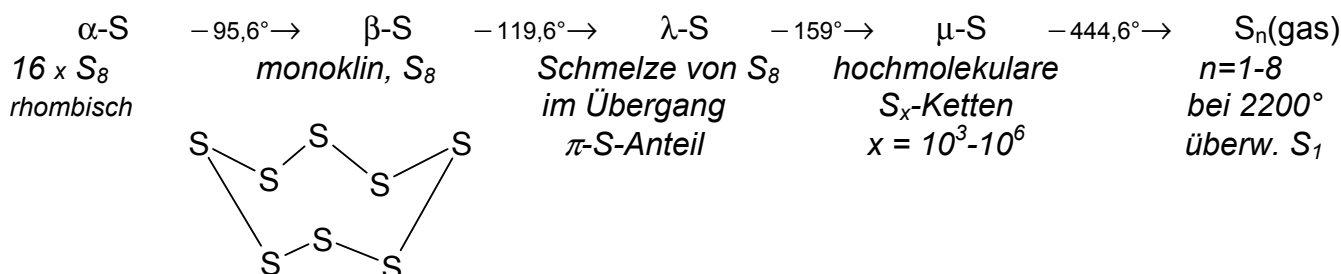
#### Claus-Prozess



#### Aus Sulfaten



### Modifikationen



### Oxide

Es gibt viele Oxide:  $\text{S}_n\text{O}$  ( $n=5-10$ ),  $\text{S}_7\text{O}_2$ ,  $\text{S}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}$ ,  $\text{S}_2\text{O}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{SO}_4$  und  $(\text{SO}_{3-4})_n$ .

#### Schwefeldioxid

Beim Verbrennen von Schwefel entsteht durch eine stark exotherme Reaktion  $\text{SO}_2$ . Auch bei der Oxidation von Schwefelwasserstoff entsteht  $\text{SO}_2$ . Es ist das Anhydrid der schwefligen Säure.

#### Schwefeltrioxid

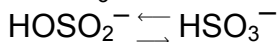
Durch katalytisches Weiteroxidieren entsteht aus  $\text{SO}_2$  das Trioxid des Schwefels. Dafür muss  $\text{SO}_2 + \text{O}_2$  durch hintereinander geschaltete Katalysatoren, meist  $\text{V}_2\text{O}_5$ , geschickt werden. Dabei findet jeweils ein leichter Temperaturanstieg und wieder -abfall statt, bis nach mehreren Wiederholungen ein Umsatz von 99,5 % erreicht wird.

$\text{SO}_3$  ist das Anhydrid der Schwefelsäure. Als Feststoff ( $-80^\circ\text{C}$ ) liegt er als kristallines, eisartiges Trimer vor,  $\gamma\text{-SO}_3$ . Beim Schmelzen wandelt sich  $\text{SO}_3$  in seine  $\alpha$ - und  $\beta$ -Form um. Die letztere ist eine Kettenform.  $\text{SO}_3$  ist ein starkes Oxidationsmittel.

**Sauerstoffsäuren**

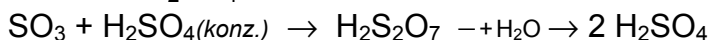
Schweflige Säure

H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> ist isoliert nicht bekannt. Außerdem löst sich das meiste SO<sub>2</sub> nur physikalisch in H<sub>2</sub>O, also ohne Bildung von schwefliger Säure. Sie wirkt reduzierend. Es liegen keine H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> im Wasser vor sondern nur protolysierte Ionen, HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> und SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>. Das erste Molekül hat folgende Tautomerie:



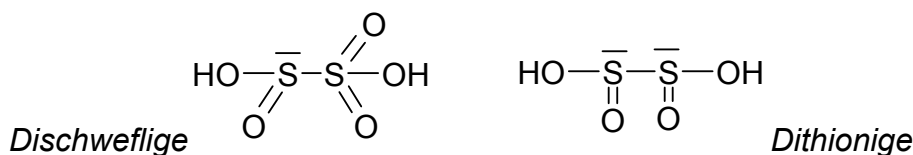
Schwefelsäure

SO<sub>3</sub> ist zwar das Anhydrid der Schwefelsäure jedoch bildet sich mit Wasser nur langsam die Säure aus, weil Aerosol-Bildung und Korrosion statt findet. Deshalb geht man lieber den Umweg über die Dischwefelsäure mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:

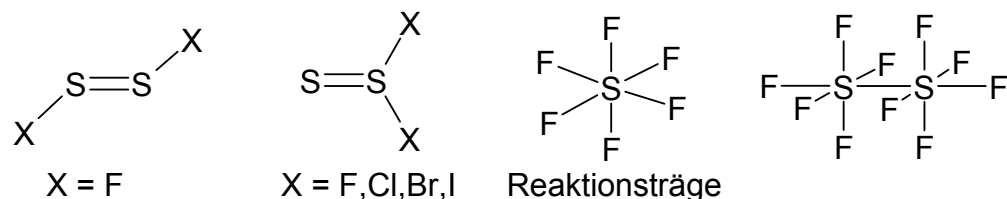


Reine H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ist eine farblos ölige Flüssigkeit. Die übliche konzertierte ist 98 %ig. Schwefelsäure ist ein starkes Oxidationsmittel.

Andere wichtige Schwefelsäuren sind Dischweflige, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Dithionige H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> und vorallem Thioschwefelsäure, H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:

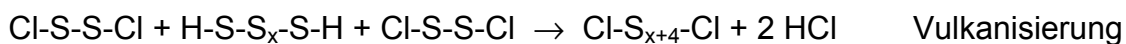


**Halogenide**



Gas                      mit F gas, mit Cl, Br liquid                      Gas                      Flüssigkeit  
 als Iodid kristallin

Außerdem SX<sub>2</sub> und SX<sub>4</sub> mit X = F, Cl (gas, liquid) und Polyschwefeldihalogenid:



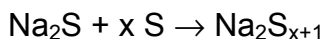
Die Verbindungen vom Typ S<sub>2</sub>X<sub>2</sub> + SF<sub>4</sub> können aus den Elementen hergestellt werden. SX<sub>2</sub> muss bei z.B. X=Cl mit S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und Chlor bei I<sub>2</sub> als Katalysator hergestellt werden. Alle bis auf SF<sub>6</sub> sind hydrolyseempfindlich.

**Schwefelwasserstoff**

Synthese:



Es gibt neben den zwei Formen von Salzen S<sup>2-</sup> und HS<sup>-</sup> auch noch die Polysulfide:



## Hauptgruppenelemente

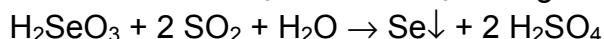
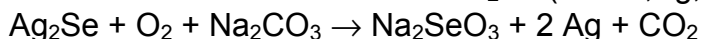
Bei Zugabe von Säure erhält man Polysulfan  $H_2S_x$ . Bei der Synthese von bestimmten  $S_x$ -Ringern gibt man zu Polysulfanen Polysulfide.

Außerdem gibt es zahlreiche Sulfide der Übergangsmetalle (s.S. 442 im Riedel).

## Selen

### Darstellung

$(SeO_2)_x$  sammelt sich als Staub bei der Rösten von Sulfiden. Außerdem gewinnt man bei der Kupferaffination Selen. Dort ist es im Anodenschlamm als  $M_2Se$  ( $M=Cu, Ag, Au$ ) enthalten:



### Modifikationen

$Se_{rot}$

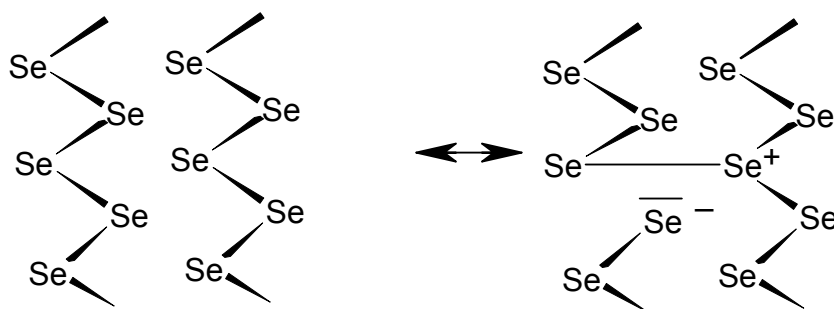
$Se_8$  isotyp  $S_8$

$-100^\circ \rightarrow$

$Se_{grau}$  (thermodynamisch stabilere Form)

metallisch, Gitter spiraliger Ketten

Der Abstand der Selen-Atome ist kleiner als der van-der-Waals-Abstand. Es existieren also auch kovalente Bindungskräfte:



### Oxide

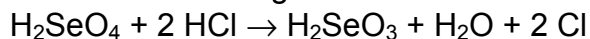
$SeO_2$  erhält man, wenn man Selen verbrennt. Es ist das Anhydrid der Selenigen Säure und bildet farblose nadelförmige Kristalle in Kettenform. In der Gasphase ist es monomer.

$SeO_3$  bildet sich wenn man das Salz der Selensäure mit  $SO_3$  versetzt, da die stärkere Säure die schwächere aus ihrem Salz verdrängt.  $SeO_3$  ist ein stärkeres Oxidationsmittel als  $SO_3$ . Es bildet farblose Kristalle, die aus ringförmigen  $Se_3O_{12}$ -Molekülen bestehen. Mit Wasser reagiert es zu Selensäure.

### Sauerstoffsäuren

Die Säure  $H_2SeO_3$  ist schwächer als die entsprechende des Schwefels, aber im Gegensatz zur schwefligen lässt sich die selenige isolieren. Wie auch die Selensäure bilden sie nämlich farblose Kristalle.

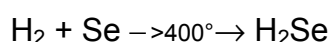
$H_2SeO_4$  ist entgegen der Regel eine ebenso starke Säure wie  $H_2SO_4$ , aber ein stärkeres Oxidationsmittel. Mit HCl wird aktives Chlor gebildet:



### Halogenide

$Se_2X_2$  existiert für  $X=Cl, Br$ .  $SeX_2$  ist unbeständig.  $SeX_4$  ist für alle Halogene bekannt. Mit der Oxidationszahl +6 gibt es nur  $SeF_6$ . Allgemein sind die Halogene des Selen beständiger als die des Schwefels, abgesehen von  $SF_6$ .

### Selenwasserstoff



endotherm im Gegensatz zur  $H_2O$ - und  $H_2S$ -Synthese

$H_2Se$  ist entsprechend der Tendenz im PSE saurer als  $H_2S$ . Es ist aber auch toxischer.

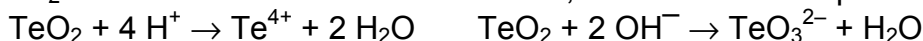
### Tellur

#### Darstellung und Modifikation

Die Synthese verläuft wie bei Selen. Tellur gibt es im Vergleich zu Se nur in einer Modifikation, den helikalen Ketten, die aber entsprechend Selen sind.

#### Verbindungen

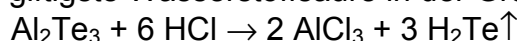
Die Oxide sind wie bei Selen feste Polymere (KZ=4), lösen sich aber im Vergleich zu Selen nicht im Wasser.  $\text{TeO}_2$  löst sich aber in Säuren und Basen, hat also einen amphoterern Charakter:



$\text{TeO}_3$  kann man nur durch Trocknen der Tellursäure ( $\text{H}_2\text{TeO}_6$ ) gewinnen.

Im Gegensatz zu Selen bildet Tellur wieder die Halogenide der Form  $\text{TeX}_2$ , auch für alle Halogene. Dagegen ist  $\text{Te}_2\text{X}_2$  unbeständig.

Tellurwasserstoff wird bei  $650^\circ\text{C}$  synthetisiert. Es bedarf bei der Synthese der Wasserstoffverbindungen in dieser Gruppe immer mehr Energie, da die Bindungsenergie abnimmt. Es ist natürlich die stärkste, aber auch giftigste Wasserstoffsäure in der Gruppe. Sinnvolle Methode:



### Die 7. Hauptgruppe (Halogene)

	Fluor, $\text{F}_2$	Chlor, $\text{Cl}_2$	Brom, $\text{Br}_2$	Iod, $\text{I}_2$
Farbe	blas Gelb	grüngelb	rotbraun	violett, schwarz (s)
Sauerstoffverb.	$\text{F}_2\text{O}$ , $\text{F}_2\text{O}_2$ (unbeständig)	$\text{Cl}_2\text{O}$ , $\text{ClO}_2$ , Gase	$\text{Br}_2\text{O}$ , $\text{BrO}_2$ Feststoffe	$\text{I}_2\text{O}_4$ Feststoffe
Oxosäuren	HOF (unbeständig)	HClO, HClO <sub>2</sub> , HClO <sub>3</sub> , HClO <sub>4</sub>	HBrO, HBrO <sub>3</sub> , HBrO <sub>4</sub>	HIO, HIO <sub>3</sub> , HIO <sub>4</sub> , H <sub>5</sub> IO <sub>6</sub> , H <sub>7</sub> I <sub>3</sub> O <sub>14</sub>
Bindungs- Enthalpie in HX	-271	-92	-36	+27
EN	4,1	2,8	2,7	2,2
Ionisierungsenergie	1680	1250	1140	1010

#### Interhalogenverbindungen

XY: ClF, BrF, BrCl, ICl, IF (unbeständig), IBr

XY<sub>3</sub>: ClF<sub>3</sub>, BrF<sub>3</sub>, IF<sub>3</sub>, ICl<sub>3</sub> Struktur: T-Förmig

XY<sub>5</sub>: ClF<sub>5</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>5</sub> pyramidal

XY<sub>7</sub>: IF<sub>7</sub> pentagonal-bipyramidal

### Fluor

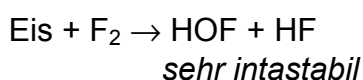
#### Darstellung

Fluor kann wegen des hohen Standardpotentials nicht chemisch durch Oxidationsmittel freigesetzt werden. Es muss durch Elektrolyse von Fluoridionen enthaltenen Lösungen synthetisiert werden.

#### Sauerstofffluoride

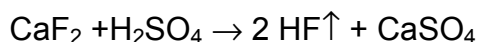


#### Sauerstoffsäure



## Hauptgruppenelemente

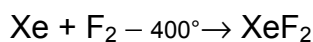
### Fluorwasserstoff



Im festen Zustand bildet HF Ketten, wobei sich Wasserstoffbrücken ausbilden. Als Flüssigkeit liegen Sechsringe vor. Im Gaszustand ist HF molekular.

### Wichtige Eigenschaften

Die stärksten Oxidationsmittel enthalten natürlich Fluor. Dazu gehören  $\text{PtF}_6$  und die Xenonverbindungen des Fluors. Sie lassen sich wie folgt herstellen:



Das lässt sich bis  $\text{XeF}_6$  machen. Hier sitzt interessanterweise das freie Elektronenpaar nicht im s-Orbital und ist deshalb stereochemisch aktiv. Daraus folgt, dass Xenon(VI)-Fluorid oktaedrisch verzerrt ist. Bei der Hydrolyse von  $\text{XeF}_6$  oder  $\text{XeF}_4$  entstehen das Oxid  $\text{XeO}_3$ . Durch Umsetzen des Xenons mit Ozon und Natronlauge erhält man ein Xanat ( $\text{XeO}_4^{2-}$ ), das mit Schwefelsäure bei Anwesenheit von Barium  $\text{XeO}_4$  bildet. Das Xenon(VIII)-Oxid ist hochexplosiv.

## Chlor

### Darstellung

#### Chloralkali-Elektrolyse



#### HCl-Elektrolyse



#### Diaphragma-Verfahren

Dieses Verfahren ist eine Elektrolyse einer NaCl-Lösung, wobei die Anoden- (Titan) und Kathoden-Seite (Eisen) durch ein Diaphragma (Asbest) getrennt sind. Durch das Diaphragma können nur Ionen wandern. An der Kathode entsteht  $\text{H}_2$  und NaOH, die als Zellenlauge im unteren Bereich abfließt. An der Anode entsteht  $\text{Cl}_2$ , das als Gas aufgefangen wird.

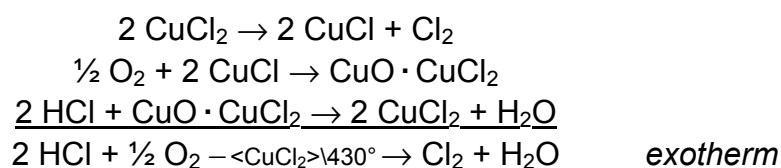
#### Membran-Verfahren

Entspricht dem vorherigen Verfahren, wobei es sich hierbei um eine spezielle Membran handelt wo nur  $\text{Na}^+$ -Ionen durchwandern können. Die Membran ist ein Fluor-Kohlenstoff-Polymer, das an manchen Stellen über Sauerstoffbrücken ein Molekül mit Sulfongruppe hat.

#### Amalgam-Verfahren

Auch hierbei handelt es sich um eine Elektrolyse. Die Anode ist ein großer Rührer, an dem  $\text{Cl}_2$ -Gas aufsteigt. Die Kathode ist hierbei jedoch eine Quecksilberlösung, die am Boden durchfließt. Dabei entsteht durch Elektronenaufnahme ein Natriumamalgam, aus dem im Nachhinein mit Wasser und Graphit als Katalysator Natronlauge und wieder  $\text{Hg}$  wird.

#### Deacon-Verfahren



## Hauptgruppenelemente

### Oxide

Alle Oxide sind endotherme Verbindungen und explosiv!

ClO entsteht als Radikal in der Stratosphäre

Cl<sub>2</sub>O Anhydrid der Hypochlorigen S.  $2 \text{HgO} + 2 \text{Cl}_2 \rightarrow \text{Cl}_2\text{O} + \text{HgO} \cdot \text{HgCl}_2$

ClO<sub>2</sub> Anhydrid von ClO<sub>3</sub><sup>-</sup> und ClO<sub>2</sub><sup>-</sup>  $\text{NaClO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow \text{ClO}_2 + \frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$

Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> Anhydrid der Perchlorsäure  $2 \text{HClO}_4 + \text{P}_4\text{O}_{10} \rightarrow \text{Cl}_2\text{O}_7 + 2 \text{HPO}_3$

Weiterhin gibt es Cl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Cl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (mit einem niedrigen Zersetzungspkt.) und Cl<sub>2</sub>O<sub>6</sub>.

ClO<sub>2</sub> ist ein gewinkeltes Molekül und enthält ein ungepaartes Elektron. Desto tiefer die Temperaturen sind, desto mehr lagern sich die Moleküle aneinander (Cl→O). Dadurch wird nach und nach aus dem paramagnetischen Molekül ein diamagnetischer Komplex.

Cl<sub>2</sub>O<sub>7</sub> ist flüssig und am beständigsten.

### Oxosäuren

#### Hypochlorige Säure

GG nach links verschoben  $\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2 \rightleftharpoons \text{HOCl} + \text{HCl}$

Hypochlorite sind beständiger  $\text{Cl}_2 + 2 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Cl}^- + \text{OCl}^- + \text{H}_2\text{O}$

Gleichgewicht in wässriger Lösung:  $2 \text{HOCl} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}$

#### Chlorige Säure

Sehr unbeständig:  $5 \text{HClO}_2 \rightarrow 4 \text{ClO}_2 + \text{HCl} + \text{H}_2\text{O}$

Chlorite sind beständiger:  $2 \text{ClO}_2 + \text{H}_2\text{O}_2 + 2 \text{NaOH} \rightarrow 2 \text{NaClO}_2 + \text{O}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

#### Chlorsäure

$3 \text{Cl}_2 + 6 \text{NaOH (konz., heiß)} \rightarrow \text{ClO}_3^- + 5 \text{Cl}^- + 3 \text{H}_2\text{O} + 6 \text{Na}^+$

Durch Ansäuern mit H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> erhält man HClO<sub>3</sub>. Lösungen von mehr als 40 % HClO<sub>3</sub> zersetzen sich. HClO<sub>3</sub> ist aus kinetischen Gründen ein stärkeres Oxidationsmittel als Perchlorsäure.

#### Perchlorsäure

einzig isolierbare  $\text{NaClO}_3 + \text{H}_2\text{O} \text{ -Elektrolyse-} \rightarrow \text{NaClO}_4 + \text{H}_2\uparrow$

Perchlorsäure ist die beständigste der Oxosäuren und die stärkste (auch insgesamt).

### Chlorwasserstoff

$\text{NaCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 \text{ -150}^\circ \rightarrow \text{NaHSO}_4 + \text{HCl}\uparrow$  oder  $\text{RH}_2\text{C-H} + \text{Cl}_2 \text{ -h}\cdot\text{v}\rightarrow \text{RH}_2\text{C-Cl} + \text{HCl}\uparrow$

Technisch wird HCl durch kontrollierte Chlorknallgasreaktion gewonnen.

### Löslichkeit in Wasser

Chlor löst von den Halogenen Cl, Br und I am besten in Wasser. Wobei nur ein Drittel dissoziiert ist.

### Brom

#### Darstellung

Bromid lässt sich mit Chlorwasser oxidieren:  $2 \text{Br}^- + \text{Cl}_2 \rightarrow 2 \text{Cl}^- + \text{Br}_2$

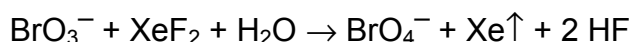
Im Labor:  $2 \text{Br}^- + 2 \text{H}^+ + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Br}_2 + \text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{O}$

#### Oxide

Bekannt sind:  $\text{Br}_2\text{O}$ ,  $\text{BrO}_2$ ,  $\text{Br}_2\text{O}_3$  und  $\text{Br}_2\text{O}_5$ . Sie sind alle kristallin unter  $-40^\circ\text{C}$  und zersetzen sich darüber. Struktur von  $\text{BrO}_2$ :  $\text{Br}-\text{O}-\text{BrO}_3$  (Bromperbromat).

#### Oxosäuren

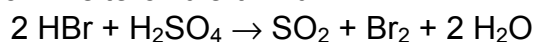
Es gibt die Oxosäuren  $\text{HOBr}$ ,  $\text{HBrO}_2$  (instabil) und  $\text{HBrO}_3$ . Perbromsäure muss mit sehr starken Oxidationsmittel synthetisiert werden:



Keine ist isolierbar.

#### Bromwasserstoff

Bromwasserstoff lässt sich nicht aus dem Bromid mit konzentrierter Schwefelsäure herstellen, weil Bromwasserstoff sofort zu Brom weiteroxidiert wird:



Deshalb wird  $\text{HBr}$  durch Elektrolyse von  $\text{PBr}_3$  hergestellt. Dazu kann roter Phosphor und Brom direkt in Gegenwart von Wasser umgesetzt werden. Phosphortribromid bildet sich nur intermediär:



#### Löslichkeit in Wasser

Brom löst sich schlechter in Wasser als Chlor. Dennoch bekommt man mehr  $\text{Br}_2$  in Wasser als  $\text{Cl}_2$ . Von dem mehr als 2 mal so viel Brom im Wasser als Chlor, ist aber nur 0,5 % dissoziiert. Deshalb sagt man, das Chlor besser in  $\text{H}_2\text{O}$  löslich ist als Brom.

Brom ist selber eine Flüssigkeit bei RT und mischt sich deshalb mit  $\text{H}_2\text{O}$  sehr gut. Es liegt als Flüssigkeit vor, weil von der Polarisierbarkeit und damit von den zwischenmolekularen Anziehungskräften zwischen Chlor (gas) und Iod (solid) liegt.

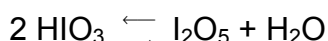
### Iod

#### Darstellung

Iodid lässt sich wie Brom mit  $\text{Cl}_2$ -Wasser oxidieren. Iod kristallisiert in einer Schichtstruktur, dabei liegen die  $\text{I}_2$ -Moleküle von sechs anderen in einer Ebene umgeben. Die nächste Schicht ist um eins versetzt und die dritte ist wieder gleich.

#### Oxide

$\text{I}_2\text{O}_5$  Anhydrid der Iodsäure



kristallisiert aus

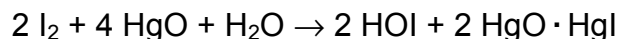
$\text{I}_2\text{O}_4$  ist ein Iodosyliodid  $[\text{IO}]^+[\text{IO}_3]^-$  und  $\text{I}_4\text{O}_9$  ist ein Iod(III)-iodat  $\text{I}(\text{IO}_3)_3$ . Das Oxid  $\text{I}_4\text{O}_{12}$  ist ein Tetramer von  $\text{IO}_3$ .

## Hauptgruppenelemente

### Oxosäuren

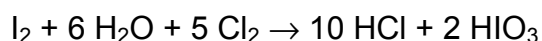
#### Hypoiodige Säure

Nicht isolierbar



#### Iodsäure

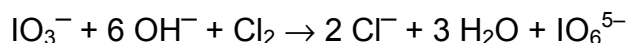
Einzige isolierbare  $\text{HHalO}_3$



*kristallisiert aus*

#### Periodsäure

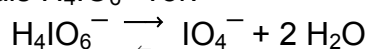
*starkes Oxidationsmittel*



*kristallisiert aus*

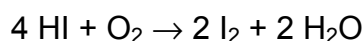
Die isolierbare Form der Periodsäure ist  $\text{H}_5\text{IO}_6$ . Dabei ist das Iod vom Sauerstoff oktaedrisch umgeben. Sie wird auch Orthoperiodsäure genannt und ist ein starkes Oxidationsmittel und der Regel entsprechend eine schwache Säure.

Im Wasser liegt  $\text{H}_5\text{IO}_6$  bei RT nicht als  $\text{H}_4\text{IO}_6^-$  vor:



### Iodwasserstoff

Wird wie  $\text{HBr}$  hergestellt. Sie ist in Wasser die stärkste Säure der Gruppe, aber sie ist sehr oxidationsempfindlich:



### Eigenschaften

Iod ist so gut wie unlöslich in  $\text{H}_2\text{O}$ , jedoch gut in Gegenwart von Iodid unter Bildung von  $\text{I}_3^-$  ( $\text{I}_5^-$ ,  $\text{I}_7^-$ ,  $\text{I}_9^-$ ). Außerdem löst es sich in organischen Lösungsmittel wie Cyclohexan. Stärke färbt es z.B. blau, hierbei ist Iod in den Molekülen eingeschlossen.

Das Iodmolekül ist am größten, dementsprechend sind die intermolekularen Anziehungskräfte auch am größten. Es hat dadurch den höchsten Schmelz- und Siedepunkt der Halogene.

### Edelgase

Die einzigen Reaktionen der Edelgase sind unter Fluor zu finden. Weiterhin gibt es  $\text{XeCl}_2$  oder  $\text{KrF}_2$ , beide sind extremstarke Oxidationsmittel. Xenon(II)-Chlorid konnte als  $\beta$ -Zerfall des isoelektrischen Ions  $\text{ICl}_2^-$  nachgewiesen werden.

Sonst ist noch zu erwähnen, dass die Farben der Edelgase im Gasentladungsröhrchen wie folgt sind:

Helium	Neon	Argon	Krypton	Xenon	Radon
gelb	rot	rot	gelbgrün	violett	weiß