

Kapitel 27: Hauptgruppen des PSE II



Roter Phosphor befindet sich an der Reibfläche von Streichholzpackungen, nicht am Zündhölzchen!

Freies Lehrbuch der anorganischen Chemie von H. Hoffmeister und C. Ziegler
(unter GNU Free Documentation License, Version 1.2 (GPL)).

Die jeweils aktuellste Fassung finden Sie unter: <https://hoffmeister.it/index.php/chemiebuch-anorganik>

Inhalt

Kapitel 27: Hauptgruppen des PSE II.....	1
Inhalt.....	2
Die Besonderheit dieses Kapitels.....	5
Allgemeine Informationen zu den Elementen der III. Hauptgruppe.....	6
Periodische Eigenschaften der 3. Hauptgruppe:.....	6
Elemente der 3. Hauptgruppe: Bor.....	7
Allgemeines zu Bor.....	7
Vorkommen von Bor.....	7
Physikalische Eigenschaften.....	7
Struktur kristallinen Bors.....	7
Chemische Eigenschaften von Bor.....	7
Darstellung von Bor.....	8
Verwendungen von Bor.....	8
Reaktionen von Bor.....	8
Borverbindungen.....	9
Man kennt fünf verschiedene Bor-Verbindungstypen:.....	9
Borverbindungen: Bor-Halogenverbindungen.....	9
Bortrihalogenide:.....	9
Eigenschaften der Borhalogenide:.....	9
Drei Möglichkeiten der Darstellung von BF_3 :.....	10
Reaktion von Borhalogeniden mit Wasser:.....	10
Borverbindungen: Bor-Sauerstoffverbindungen.....	11
Boroxid: B_2O_3	11
Borsäure.....	11
Bor-Säuren:.....	11
Borsäure:.....	11
Borate.....	12
Metaborate.....	12
Hydroxyborate.....	12
Boroxid.....	12
Borverbindungen: Bor-Stickstoff-Verbindungen.....	13
Darstellung von Bor-Stickstoffverbindungen.....	14
Borazin.....	14
Borverbindungen: Bor-Schwefel-Verbindungen.....	15
Borverbindungen: Wasserstoffverbindungen des Bor (Borane).....	15
Eigenschaften der Borane.....	15
Typen von höheren Boranen:.....	16
Monoboran.....	16
Darstellung von Diboran:.....	17
Bindungsverhältnisse im Diboran:.....	17
Elemente der 3. Hauptgruppe: Aluminium.....	18
Eigenschaften von Aluminium.....	18
Darstellung von Aluminium.....	19
Für die Herstellung einer Tonne Aluminium benötigt man:.....	20
Probleme bei der Reduktion von Aluminiumoxid.....	20
Alternatives Verfahren:.....	20
Reaktionen des Aluminium.....	20
Aluminiumverbindungen: Aluminium-Halogen-Verbindungen.....	22
Darstellung von Aluminiumhalogenverbindungen.....	22
Aluminiumverbindungen: Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen.....	23
Aluminium-Hydroxid.....	23
Aluminiumverbindungen: Aluminium-Stickstoff-Verbindungen.....	24
Elemente der 3. Hauptgruppe: Gallium.....	25
Galliumverbindungen: Gallium- Wasserstoff-Verbindungen.....	25
Galliumverbindungen: Gallium- Sauerstoff-Verbindungen.....	25
Galliumverbindungen: Gallium- Halogen-Verbindungen.....	25

Galliumverbindungen: Gallium- Stickstoff-Verbindungen.....	25
Elemente der 3. Hauptgruppe: Indium.....	26
Elemente der 3. Hauptgruppe: Thallium.....	26
Thalliumverbindungen: Thallium- Sauerstoff-Verbindungen.....	26
Thalliumverbindungen: Thallium- Halogen-Verbindungen.....	26
Die Elemente der 5. Hauptgruppe.....	27
Allgemeine Eigenschaften der Elemente der V. Hauptgruppe.....	27
Verwendung der Elemente der V. Hauptgruppe.....	28
Verwendung von Stickstoff.....	28
Verwendung von Phosphor.....	28
Verwendung von As, Sb Bi.....	28
Elemente der 5. Hauptgruppe: Phosphor.....	29
Vorkommen des Phosphors.....	29
Modifikationen des Phosphors.....	29
P ₄ - weißer Phosphor.....	29
Roter Phosphor.....	30
Violetter P (Hittorfscher Phosphor).....	30
Schwarzer Phosphor.....	30
Darstellung von Phosphor.....	30
Physikalische Eigenschaften.....	31
Oxidationsstufen des Phosphors.....	31
Vergleich von Phosphor und Stickstoff.....	31
Phosphorverbindungen: Halogenverbindungen des Phosphors.....	31
Pseudorotation.....	31
Phosphorverbindungen: Schwefelverbindungen des Phosphors.....	32
Phosphorverbindungen: Stickstoffverbindungen des Phosphors.....	32
Verbindungen des Phosphors: Phosphide.....	32
Wasserstoffverbindungen (Hydride) des Phosphors.....	33
Phosphan PH ₃ (auch Phosphin genannt).....	33
Diphosphin P ₂ H ₄	33
Halogen-Verbindungen der V. Hauptgruppe.....	34
Trihalogenide von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut.....	34
Phosphorverbindungen: Phosphorhalogenide.....	35
Penthalogenide des Phosphors.....	35
Phosphorverbindungen: Schwefelverbindungen des Phosphors.....	35
Phosphorverbindungen: Metall-Phosphorverbindungen.....	35
Phosphorverbindungen: Oxide und Oxosäuren des Phosphors.....	36
Sauerstoffsäuren des Phosphors.....	36
Darstellung der Sauerstoffsäuren.....	36
Oxidationsstufe +III.....	36
Oxidationsstufe +V.....	36
Elemente der 5. Hauptgruppe: Stickstoff.....	39
Eigenschaften von Stickstoff.....	39
Stickstoffzyklus, Luftverschmutzung.....	40
Darstellung von Stickstoff.....	40
Vorkommen des Stickstoffs.....	40
Stickstoffverbindungen: Nitride.....	41
Eigenschaften der Nitride.....	41
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Ammoniak.....	42
Eigenschaften von Ammoniak.....	42
Darstellung von Ammoniak.....	43
Die eigentliche Ammoniaksynthese durch Haber-Bosch-Synthese.....	44
Reaktionen von Ammoniak.....	44
Basenwirkung des Ammoniak.....	45
Ammonium-Salze.....	45
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Hydrazin N ₂ H ₄	46
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Azaene.....	47
Triazan N ₃ H ₅ , Tetrazaen N ₄ H ₇ , Triazen N ₃ H ₃ , Tarzan Ja _n E.....	47
Nitren: NH.....	47

Diimin: N_2H_2	47
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Weitere Wasserstoffverbindungen.....	48
Hydroxylamin H_2NOH	48
Stickstoffwasserstoffsäure HN_3	48
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Halogen-Verbindungen.....	49
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen - Stickoxide.....	50
Stickoxide.....	50
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen - Oxosäuren.....	53
Untersalpetrige Säure $H_2N_2O_2$	53
Salpetrige Säure HNO_2	53
Salpetersäure (Felsensalzsäure).....	54
Nitrat: NO_3^-	54
Hyposalpertrige Säure $H_2N_2O_2$	55
Oxohyposalpertrige Säure $H_2N_2O_3$	55
Hydroxylamin NH_2OH	55
Nitrosylverbindungen.....	55
Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Schwefel-Verbindungen.....	55
Schwefelnitride S_2N_2	55
Elemente der 5. Hauptgruppe: Arsen, Antimon und Bismut.....	56
gelbe Modifikation.....	56
graues Arsen und graues Antimon.....	56
Darstellung von As, Sb, Bi:.....	56
Arsan, Stiban, Bismutan (XH_3).....	57
Metallverbindungen von As Sb Bi.....	57
Bismutverbindungen.....	57
Schwefelverbindungen von As und Sb.....	57
Metallverbindungen von As Sb Bi.....	57
Oxide und Oxosäure von Arsen, Antimon und Bismut.....	58
Arsen.....	59
Arsenmodifikationen - graues As = metallisches Arsen.....	59
Arsenmodifikationen - gelbes As.....	59
Chemische Eigenschaften von As.....	60
Arsenverbindungen: Arsen-Wasserstoff-Verbindungen (= Arsan).....	60
Arsenverbindungen: Arsen-Halogen-Verbindungen.....	60
Arsenverbindungen: Arsen-Sauerstoff-Verbindungen.....	61
Arsen(III)oxid (Arsenik).....	61
Arsenige Säure.....	61
Arsen(V)oxid.....	61
Arsensäure.....	61
Antimon.....	62
Modifikationen des Antimon - graues Sb.....	62
Modifikationen des Antimon - schwarzes Sb.....	62
Antimonverbindungen: Antimon-Wasserstoff-Verbindungen.....	63
Antimon-H SbH_3	63
Antimonverbindungen: Antimon-Halogen-Verbindungen.....	63
Antimonverbindungen: Antimon-Sauerstoff-Verbindungen.....	63
Sb(III)oxid Sb_2O_3	63
Antimonverbindungen: Antimon-Schwefel-Verbindungen.....	63
Bismut.....	64
Bismutverbindungen: Bismut-Wasserstoff-Verbindungen.....	64
Bismutverbindungen: Bismut-Halogen-Verbindungen.....	64
Bismutverbindungen: Bismut-Sauerstoff-Verbindungen.....	64
Bismutverbindungen: Bismut-Schwefel-Verbindungen.....	64
Gruppenvergleich der 5. Hauptgruppe.....	65
Vergleich des Metallcharakters innerhalb der 5. Hauptgruppe.....	65
Vergleich der Wertigkeit innerhalb der 5. Hauptgruppe.....	65
Vergleich des Redoxverhaltens innerhalb der 5. Hauptgruppe.....	65
Vergleich des Säure-Base-Charakters innerhalb der 5. Hauptgruppe.....	66

Die Besonderheit dieses Kapitels

Dieses Kapitel besteht aus vielen detaillierten Informationen zur 3. und 5. Hauptgruppe und sind deutlich über dem Niveau der gymnasialen Oberstufe!

Beide Hauptgruppen sind sehr vielfältig, was ihre Reaktionen angeht, sodass der Inhalt dieser Kapitel leicht über das notwendige Wissen von Schülern hinausgeht. Also keine Panik, falls ihr noch zur Schule geht und in diesem Kapitel nicht so viel versteht.

Allgemeine Informationen zu den Elementen der III. Hauptgruppe

- Die Elemente der III. Hauptgruppe sind B (Bor) Al (Aluminium) Ga (Gallium) In (Indium) und Thallium.
- Aufgrund der Verwandtschaft zu Bor bzw. Aluminium werden häufig auch die Elemente der III. Nebengruppe (Sc, Y, La) dazugerechnet.
- Ba, Al, Ga In Tl besitzen die Elektronenkonfiguration ns^2p^1 .
- Bis auf das Bor, das ein Halbmetall ist, besitzen die übrigen den Charakter von Metallen. In den physikalischen und chemischen Eigenschaften unterscheidet sich daher Bor stark von Aluminium, Gallium, Indium und Thallium. Bor hingegen zeigt eine strukturelle und stoffliche Vielfalt, die an Kohlenstoff und Silizium erinnert.
- Gallium, Indium und Thallium sind typische, reaktionsfähige Metalle der 3. Hauptgruppe. Alle drei Elemente kommen in der Natur als Begleiter in Aluminium-, Zink- und Bleierzen vor. Elementar kommen sie nicht vor. Sie werden folglich durch Elektrolyse ihrer wässrigen Salzlösungen dargestellt.

Periodische Eigenschaften der 3. Hauptgruppe:

Bor besitzt mit Abstand den höchsten Schmelz- und Siedepunkt (Smp. ca 2030°C, Sdp C. 3900°C, je nach Modifikation unterschiedlich.). Es besitzt einen wesentlich kleineren Atomradius (80 pm) als die anderen Vertreter der Gruppe (135 - 170 pm).

Trotzdem lassen sich einige Gruppentendenzen feststellen:

- Der Siedepunkt nimmt vom Bor zum Tl hin ab (größter Intervall zw. B und Al).
- Der Atomradius nimmt vom B zum Al hin stark zu, vom Al zum Ga leicht ab, vom Ga über In bis Tl wieder zu.
- Der Ionenradius nimmt vom Al bis zum Tl zu (Bor bildet keine 3fach positiv geladenen Kationen (s.u.)).
- Die Ionisierungsenergie nimmt vom B zum Al stark ab und hält sich dann auf einem ähnlichen Niveau.
- Der Metallcharakter nimmt zu und damit auch die Tendenz, Kationen zu bilden.
- Die vorherrschende Oxidationsstufe ist +III, d.h. es werden vorwiegend 3fach positiv geladene Kationen gebildet. Mit zunehmender Periodenzahl nimmt die Bedeutung der Oxidationsstufe +I zu, sodass diese beim Thallium schließlich die vorherrschende ist.

Elemente der 3. Hauptgruppe: Bor

Allgemeines zu Bor

- Wie schon erwähnt, ist das Bor ein Halbmetall. Es ist hart, relativ reaktionsträge (trotz einer E° von ca. $-0,9\text{V}$), reagiert nicht mit HF und HCl, sondern nur mit heißer HNO_3 .
- Als Halbmetall hat Bor die Eigenschaften eines Halbleiters.
- Schon der Betrag für die erste Ionisierungsenergie ist sehr hoch ($37,9\text{ eV}$), Bor bildet daher keine positiv geladenen Kationen.
- Bor bildet hauptsächlich kovalente Bindungen aus. Häufig bilden sich 3 Bindungen in Form von sp^2 -Hybridorbitalen aus. Außerdem neigt Bor zu Bildungen von Elektronenmangelstrukturen (z.B. im elementaren Bor und Diboran (s.u.)).
- Bor bildet glasartige Verbindungen (B_2O_3 , B_2S_3 , H_3BO_3).

Einfügen: https://de.wikipedia.org/wiki/Datei:bor_1.jpg

Vorkommen von Bor

In der Natur kommt Bor als Mischelement vor (19% ^{10}B , 81% ^{11}B), beide Isotope besitzen einen Kernspin.

Bor kommt in verschiedenen **Modifikationen** vor:

- alpha-rhomboedrisch
- beta-rhomboedrisch
- alpha-tetraedisch
- beta tetraedisch

All diese Modifikationen setzen sich (vorwiegend) aus Strukturen zusammen, in denen 12 Boratome kovalent verbunden sind (B12-Ikosaeder)

Zusätzlich kennt man noch eine glasig-amorphe und eine Hochdruck-Modifikation.

Physikalische Eigenschaften

- 2 Isotope: 20% ^{10}B , 80% ^{11}B , beide mit Kernspin
- Masse im Durchschnitt bei 2 Isotopen: $10,81\text{u}$
- Elektronegativität: $2,0$

Struktur kristallinen Bors

Der B12-Ikosaeder hat nur in ungenügendem Maße eine räumlich dichte Packung (enthält Hohlräume, in denen Bor oder andere Metalle Platz finden können). In der dichtesten „Kugelpackung“ (alpha-rhomboedrisch) hat es aber nur 37% Raumauffüllung!

- a rhomboedrisches Bor hat eine leicht verzerrte kubisch dichteste Kugelpackung
- b-rhomboedrisches Bor ist die thermodynamisch stabilste Form

Chemische Eigenschaften von Bor

- große Reaktivität bei hoher Temperatur
- hohe Affinität zu Sauerstoff
- die geringe Größe ermöglicht Einlagerungsverbindungen
- Bor reagiert bei Raumtemperatur nur mit F_2 und minimal mit O_2 , sonst ist es bei Raumtemperatur reaktionsträge! Bei höheren Temperaturen reagiert Bor mit fast allen Metallen!
- Bor wird von NaOH (bis 500°C) nicht angegriffen.

Darstellung von Bor

1. Im technischen Maßstab wird Bor aus den in der Natur vorkommenden Borax ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$) und Kernit dargestellt. Diese werden angesäuert und zu Boroxid (B_2O_3) überführt und dann mit Magnesium reduziert:



2. Elektrolytische Reduktion von Borat oder von Fluorborat (KBF_4) (nur als Schmelze)

3. $2\text{BBr}_3 + 3\text{H}_2 \rightarrow 2\text{B} + 6\text{HBr}$ (an einem erhitzten Tantalkontakt)

Dabei entstehen verschiedene Modifikationen, je nach Temperatur:

- < 1000°C amorphes Bor
- 1000-1200°C α -, β - rhomboedrische Modifikation
- > 1200°C tetragonale Bor-Kristalle

4. Die Darstellung ist auch aus BCl_3 elektrolytisch möglich. Aus BI_3 hingegen ist die Herstellung teuer und ineffizient, da es meist zu unrein ist (reines BI_3 ist viel selten und zu teuer). Die Herstellung aus BF_3 ist nicht möglich, da die freie Energie zu hoch ist. Erst ab Temperaturen von >2000°C wäre dies möglich, was jedoch komplett unrentabel ist.

5. Borhalogenide oder Borhydride lassen sich auch thermolysieren. Dabei ist Thermolyse von BI_3 besonders interessant, da es die einzige Methode zur Darstellung der alpha-rhomboedrischen Modifikation ist.

Im Labor gibt es drei Darstellungsmöglichkeiten:

1. Reaktion mit Wolfram
2. thermische Zersetzung von Diboran
3. thermische Zersetzung von BI_3

Verwendungen von Bor

- hitzebeständige Gläser
- Waschmittel
- Seifen
- Porzellanemaille
- synthetische Herbizide und Düngemittel
- uvm.

Reaktionen von Bor

Bor bildet Sauerstoff- und Wasserstoffverbindungen in einer wirklich großen Vielfalt. Die Sauerstoffverbindungen ähneln dabei den Silicaten, die Wasserstoffverbindungen eher den Kohlenstoffverbindungen.

Borverbindungen

Man kennt fünf verschiedene Bor-Verbindungstypen:

- Metallboride (viele Hundert Verbindungen, z.B. Metall₅B - MetallB₆₆)
- Borhydride (inklusive der Carborane und Boran-Metallkomplexe (polyedrisch))
- Bortrihalogenide
- Sauerstoffverbindungen (Borate, Borsilikate)
- Bororganische Verbindungen (BN)

Borverbindungen: Bor-Halogenverbindungen

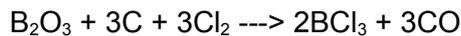
Bor reagiert mit Fluor, Chlor, Brom und Iod zu binäre Halogenverbindungen, von denen die Monomere BX₃ am stabilsten sind (isoelektronisch zu (NO₃)⁻).

Dabei liegen folgende Aggregatzustände vor: BF₃ und BCl₃ sind Gase, BBr₃ ist eine flüchtige Flüssigkeit, BI₃ ist ein kristalliner Feststoff.

Alle diese Verbindungen sind Lewis-Säuren, ihre Reaktivität nimmt vom BF₃ zum BI₃ zu, die Stabilität hingegen nimmt ab.

Die Bindungen zwischen B und den Halogenen besitzen partiellen Doppelbindungscharakter mit pT-pT-Wechselwirkungen.

Borhalogenide lassen sich aus den elementaren Halogenen oder aus Calciumfluorid darstellen:



Bortrihalogenide:

- BX₃ (monomer) am stabilsten
- B₂X₆ für alle 4 Halogenide bekannt
- nur mit F bildet B noch höher molekulare Spezies.

Eigenschaften der Borhalogenide:

- flüchtig
- hochreaktiv
- monomer, keine Tendenz zur Dimerisierung
- gleichen den Organoboranen

Eigenschaft	BF₃	BCl₃	BBr₃	BI₃
Smp	-127	-107	-46	49
Sdp	-100	13	90	210
B---X (pm)	130	175	190	210
Delta H Bild.	-1100	-400	-200	+
E (B--X)kJ/mol	650	450	370	270

Die Chemie der Trihalogenide ist merklich durch Einbeziehung der p-Orbitale geprägt.

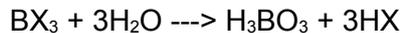
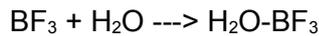
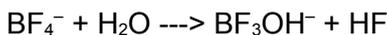
Drei Möglichkeiten der Darstellung von BF₃:

a) aus den Elementen

BCl₃ und BBr₃ werden analog hergestellt.

Bortrihalogenide bilden viele Additionsverbindungen mit Molekülen, die ein freies Elektronenpaar besitzen (Lewis - Basen). Sonderfall: BX₄⁻ (isoelektronisch mit BH₄ und CH₄).

Verwendung bei Darstellung kristallinen B und Katalyse organischen Reaktionen (Friedel / Kraftsalkylierung, streng genommen nicht katalytisch, da Katalysator verbraucht wird)

Reaktion von Borhalogeniden mit Wasser:**Mit Wasser hydrolysieren alle Borhalogenide außer BF₃ schnell und wie folgt:**Das stabilere BF₃ bildet ein bis ca. 20°C stabiles Addukt:**Darüber hinaus reagiert es ebenfalls:****Ein Teil des Tetrafluoroboratkomplexes BF₄⁻ reagiert weiter:**

Mit jedem der 4 genannten Halogene bildet Bor Dimere (mit Fluor auch höhermolekulare Verbindungen). Jedoch ist die Tendenz zur Dimerisierung (im Gegensatz zu z.B. Aluminium gering.).

Borverbindungen: Bor-Sauerstoffverbindungen

Boroxid: B₂O₃

- Schmelzpunkt: 450°C, SDP 2250°C
- schwer kristallisierbar
- Besteht aus 3D-Netzwerk trigonaler BO₃-Gruppen, die über O-Atome verbunden sind.

Borsäure

- **Ortho-Borsäure** entsteht bei der Hydrolyse von Boroxid und bildet schuppig-weiße durchsichtige Kristalle mit planaren BO₃-Einheiten. Diese sind über H-Brücken vernetzt.
 - reagiert ausschließlich durch Aufnahme von Hydroxid-Ionen
 - Säureverstärkung über Mannitol auf **pKs 5,2** (entspricht einer Zunahme um 4 Zehnerpotenzen !)
 - In wasserfreier Schwefelsäure verhält sich Borsäure als starke Säure ---> B(HSO₄)₄
- **orthorombische Meta-Borsäure**
besteht aus trimeren B₃O₃(OH)₃ - Einheiten, durch H-Brücken zu Schichten gebunden, alle B dreifach koordiniert.
- **Monokline Meta-Borsäure**
besteht aus Ketten der Zusammensetzung B₃O₄(OH)(H₂O) einige B-Atome vierfach koordiniert.
- **kubische Meta-Borsäure**
tetraedrische BO₄-Gruppen über Wasserstoffe verbunden

Bor-Säuren:

Ortho-Borsäure bildet eine fettige, glasartige, weiß glänzende Schichtstruktur, bei der planare BO₃-Einheiten über unsymmetrische H-Brücken verbunden sind. Zwischen den einzelnen Schichten (Abstand 330 pm) herrschen nur Van-der-Waals-Kräfte.

Sie besitzt einen pKs von 9,25, ihre Acidität lässt sich aber durch die Kopplung an mehrwertige Alkohole stark erhöhen, bei denen die OH-Gruppen allerdings in cis/z-Stellung vorliegen müssen:

Die Acidität der Borsäuren erhöht sich außerdem in höherer Konzentration. Dann bilden sich ringförmige Verbände aus:

Borsäure:

Borsäure wirkt nur als Lewis-Säure!



Die Darstellung erfolgt durch Ansäuern des Minerals Borax :



Borate

Von der Orthoborsäure leiten sich Borate mit dem dreifach negativ geladenen trigonal planaren $(\text{BO}_3)^{3-}$ -Ion her.

Einfache Borate der Formel $\text{M}^{(III)}\text{BO}_3$ existieren nur mit den Elementen La, Sc.

Daneben gibt es das tetraedrisch gebaute $(\text{BO}_4)^{5-}$ - Ion, das z.B. ein Borat mit Ta bildet. $\text{Ta}(\text{BO}_4)$

Prinzipien:

1. B koordiniert 3 O in Form eines Dreiecks oder 4 in Form eines Tetraeders

2-6 sind zu schwer

Metaborate

Sie leiten sich von der Metaborsäure her (HBO_2), die aus Orthoborsäure unter Wasserabspaltung hervorgeht und in verschiedenen Modifikationen existiert (Reaktion s.o.). Sie bilden Polymere aus, in denen die $(\text{BO}_2)^{n-}$ - Einheiten über Sauerstoffbrücken verbunden sind.

Hydroxyborate

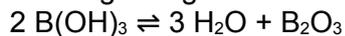
Sie sind mono- oder polycyclische Ringe, die OH^- Gruppen tragen. Ein Beispiel ist das Borax.

Praktische Bedeutung besitzen außerdem die **Perborate**, bei denen eine Verbrückung über eine -O-O-Bindung erfolgt. Perborate kann man durch Reaktion von Boraten mit H_2O_2 oder Borsäure mit Na_2O_2 darstellen. Perborate werden zum Teil in Waschmitteln eingesetzt.

Boroxid

B_2O_3 ist ein extrem schwer zu kristallisierender, glasartiger, hygroskopischer Stoff.

Die Darstellung erfolgt meist durch Erhitzen von Ortho-Borsäure (über Meta-Borsäure):



Die eigentliche polymere Struktur von Boroxid setzt sich auch planaren (BO_3) -Einheiten zusammen.

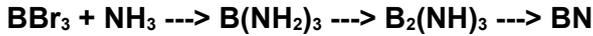
In Boroxid lösen sich Metalloxide, wobei farbige Gläser entstehen.

Borgläser zeichnen sich durch einen geringen Ausdehnungskoeffizienten aus.

Borverbindungen: Bor-Stickstoff-Verbindungen

Die einfachste Stickstoffverbindung des Bor ist das Bornitrid BN. Es ist einer der härtesten bekannten Stoffe (härter als Diamant!).

Bornitrid wird aus Bor-Trihalogeniden mit NH_3 über die Zwischenstufe eines Borimids dargestellt:



Die Darstellung kann außerdem bei hoher Temperatur (Weißglut) aus den Elementen erfolgen oder in technischen Maßstab aus Boroxid und Stickstoff oder Ammoniak mit $\text{CaPO}_4/\text{Al}_2\text{O}_3$ Katalysator und 900°C .

BN ist schwerflüchtig und kristallisiert in 2 Modifikationen, einer diamantähnlichen kubischen und einer graphitähnlichen (hexagonalen). Man spricht daher auch von „anorganischen Diamant“ bzw. Graphit. Das anorganische Graphit setzt sich aus Schichten von 6er-Ringen zusammen, in denen B und N alternieren. Die Abstände zwischen den jeweiligen Atomen in der Ebene (mit kovalente Bindungen) betragen ca. 145pm, der Schichtabstand dagegen ca. 333. Beides ist ähnlich wie im Graphit.

Die Anordnung der Schichten unterscheiden sich jedoch in Graphit und Bornitrid. Bei letzterem, liegen die Schichten deckungsgleich übereinander, sodass jeweils ein Boratom über einem Stickstoff zu liegen kommt.

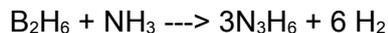
Bei Graphit liegen die Schichten alternierend versetzt, sodass nur die jeweils übernächsten Schichten kongruent sind.

Im Gegensatz zum Graphit leitet BN auch nicht den Strom, aufgrund der Elektronegativitätsdifferenzen sind die Elektronen stärker am Stickstoff lokalisiert und nicht gleichmäßig verteilt.

Wie Graphit eignet sich BN als Schmiermittel, wird außerdem zur Auskleidung von Atommeilern verwendet.

In der kubischen Modifikation (Zinkblende-Typ) betragen die Bindungsabstände 156pm und besitzen daher keinen partiellen Doppelbindungscharakter. Anorganischer Diamant lässt sich bei hohem Druck und hoher Temperatur aus anorganischem Graphit herstellen (80000bar, 2000°C).

Die zweite interessante Stickstoffverbindung des Bor ist das Borazin, auch „anorganisches Benzol“ genannt. Borazin kann man aus Boroxid und Ammoniak darstellen:



Borazin ist eine klar, aromatisch riechende Flüssigkeit, seine Reaktivität ist jedoch höher als die des Benzols.

Borazin reagiert dabei nicht wie ein typischer Aromat (Earnshaw).

Die Elektronen sind stärker beim elektronegativeren N lokalisiert. Dher kann eine Addition von HCl erfolgen:

Nach Erhitzen spaltet sich Wasserstoff ab.

Bei Thermolyse von Borazin bilden sich Addukte wie anorganisches Naphtalin oder anorganisches Diphenyl:

Es gibt noch andere B-N-Verbindungen, die isoelektronisch mit gewissen organischen Verbindungen sind, so auch Borazan und Borazen.

Borazan $\text{H}_3\text{B}-\text{NH}_3$

Borazen $\text{H}_2\text{B}=\text{NH}_2$

B-N ist isoelektronisch mit C-C

C liegt zwischen B und N: => BCN

Darstellung von Bor-Stickstoffverbindungen

- Schmelzen von Borax mit AlCl_3
- technisch mit Harnstoff und $\text{B}(\text{OH})_3$

Innerhalb der Schichten besteht ein merklicher Anteil an p-Bindungen.

- kubische Form: ZnS-Struktur
- hexagonale: Wurzit-Struktur

Elektrophile Reagenzien greifen N der Bor-Stickstoffverbindungen an

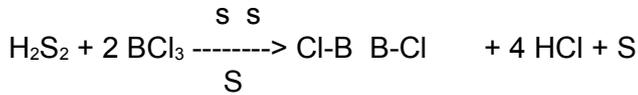
Borazin

- schwach aromatischer Charakter.
- physikalische Eigenschaften wie Benzol,
- chemische Eigenschaften sind aber nicht wie bei typischen Aromaten
- Die meisten Reaktionen werden durch nucleophilen Angriff auf das B eingeleitet.
- Es gibt keinen Hinweis auf elektrophile Substitution.

Borverbindungen: Bor-Schwefel-Verbindungen

Bor bildet mit S (oder H₂S) glasartiges B₂S₃.
Dieses hydrolysiert schnell zu Borsäure und H₂S.

Auch mit B und S bilden sich Ringstrukturen aus:



Dabei sind 3 Elektronenpaare delokalisiert, sodass ein leicht aromatischer Charakter entsteht.

Borverbindungen: Wasserstoffverbindungen des Bor (Borane)

Die Borane stellen eine eigene und bedeutende Stoffklasse dar. Neben den einfachen Vertretern wie dem behandelten Diboran gibt es die höheren Borane, die eine große strukturelle Vielfalt aufweisen.

In den höheren Boranen finden wir neben den schon erwähnten BHB-3-z-B (wie im Diboran) auch BBB-3zB. Bei letzteren kann man noch eine geschlossene und eine offene Form unterscheiden. Die offene entsteht durch Überlappung von 3 sp³-Hybridorbitalen je eines Bor-Atomes, die geschlossene durch Überlappung von 2 sp³-Hybridorbitalen mit einem p-Orbital.

Eigenschaften der Borane

- farblos
- diamagnetisch
- thermisch instabil
- niedere Glieder sind gasförmig
- endotherme Verbindungen
- Bildungsenthalpie >0
- reaktiv, selbst entzündend
- toxisch

Die thermodynamische Instabilität der Borane beruht auf der Stabilität der Alternativen (H₂ und B₂) und nicht auf der Instabilität der Ausgangsverbindung:

H-H (436 kJ/mol) (außerordentlich stabil), **B-B** (330 kJ/mol)

Die Bindung **B-H** (380 kJ/mol) ist nicht so instabil, wie man vermuten könnte. (ähnlich wie **C-H** 380 kJ/mol); **BHB** 440 kJ/mol.

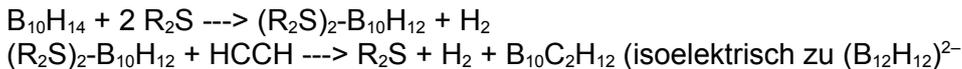
Typen von höheren Boranen:

- Closo-Borane ($B_nH_{2n}^{2-}$, (z.B. $(B_{10}H_{10})^{2-}$)
- nido- Borane (B_nH_{2n+4}) (z.B. $B_{10}H_{14}$ Dekaboran-14)
- hypho-Borane (Ladung +6)
- und arachno-Borane (Ladung +8).

Die Closo-Borane sind besonders stabil, da sich bei ihnen ein fast geschlossenes durch die B-Atome gebildetes Polyeder ausgebildet hat. Ihre chemischen Eigenschaften ähneln denen der aromatischen Kohlenwasserstoffe, es lassen sich Diazoniumkopplungen und elektrophile Substitutionen durchführen.

Den Closoboranen isoelektronisch und somit genauso stabil, aber ohne negative Ladung sind die **Carborane**. Bei ihnen wurden (formal) 2 Boratome durch C^+ ausgetauscht.

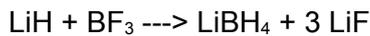
Carborane lassen sich aus nido-Verbindungen darstellen, z.B. aus Dekaboran-14, gekoppelt mit Acetylen:



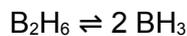
Metallcarborane kann man schließlich durch Ersetzen weiterer Boratome durch Metalle (Eisen, Cobalt, Mn, Rh) darstellen.

Monoboran

Die einfachste denkbare B-H-Verbindung, Monoboran BH_3 , tritt nur als instabiles Zwischenprodukt in manchen Reaktionen auf, lässt sich aber mit Lithium stabilisieren:



Außerdem entsteht Monoboran bei Unterdruck bei der Thermolyse von der nächst größeren Verbindung, dem Diboran B_2H_6 .



Darstellung von Diboran:

Technisch wird Diboran mithilfe von Aluminium dargestellt:

**Bindungsverhältnisse im Diboran:**

Diboran ist eine Elektronenmangelverbindung. Es sind mehr Atome kovalent gebunden, als Elektronenpaare vorhanden sind. Dabei bilden sich 4 „normale“ sigma-Bindungen zwischen den sp³-Hybridorbitalen des B und den s-Atomorbitalen der terminalen Wasserstoffe aus.

Zusätzlich bilden sich drei zentrische sogenannte protonierte Doppelbindungen aus, die durch Überlappung zweier sp³-Atomorbitale der beiden Boratome mit dem s-Atomorbital der gekennzeichneten Wasserstoffe entstehen.

„offene“ BBB treten nach dem bei der Entstehung des Earnshaw bestandenen Kenntnisstand nicht auf.

Nur „geschlossene“ aus 3 sp³ Orbitalen.

Man stellt alle anderen Borane aus Diboran her!

Darstellungen:



- B₃H₉ ist instabil
- B₄H₁₀ ist dagegen stabil

Brückenbindungen im B₂H₆ lassen sich selbst durch schwache Liganden leicht spalten. symmetrisch oder asymmetrisch:

Elemente der 3. Hauptgruppe: Aluminium

Eigenschaften von Aluminium

- In der Natur kommt Aluminium hauptsächlich in Form von Alumosilikaten und ihrer Verwitterungsprodukte (Ton, Bauxit) vor. Der für die Darstellung benutzte rote Bauxit enthält oft neben Aluminiumoxiden noch Eisen- und Titanoxid.
- Aluminium ist ein leichtes glänzendes Metall. Es bildet kubisch-dichteste Kugelpackungen (Kz 12) und ist ein guter Leiter.
- Obwohl es ein E° von $-1,67\text{V}$ besitzt, ist es relativ reaktionsträge, da sich an Luft sofort eine schützende Oxidschicht bildet. Diese kann mithilfe oxidierender Säuren (oder elektrolytisch als anodische Oxidation von Al (ELOXAL)) noch verstärkt werden.
- Aluminium reagiert gut mit heißen Laugen. Die Oxidschicht lässt sich außerdem durch Amalgambildung angreifen: $3 \text{HgCl}_2 + 2 \text{Al} \rightarrow 2 \text{AlCl}_3 + \text{Hg}$
- Al besitzt einen Schmelzpunkt von 660°C und einen Sdp. von 2330°C .
- Es bildet vorwiegend 3fach positiv geladene Kationen,
- die Oxidationsstufe +I hat nur eine geringere Bedeutung (kommt in Verbindungen mit Sauerstoff Al_2O und AlF vor (analog wie auch bei Bor!)).
- Aluminium bildet amphotere Oxide und Hydroxide. Das freie Al^{3+} ist eine starke Kationensäure.
- Es verbrennt hell mit großer Verbrennungsenthalpie (weniger als -2000kJ/mol), wurde auch früher in Blitzlichtlampen eingesetzt.



Die Außenhülle von Teelichtern ist aus Aluminium.

Darstellung von Aluminium

Für die Darstellung wird hauptsächlich roter Bauxit genommen.

Dieser wird zunächst dem sogenannten Bayer-Verfahren unterzogen, um reines Al_2O_3 für die spätere Elektrolyse zu erhalten (durch die Verunreinigungen mit Fe-Oxiden würde sonst an der Kathode Eisen entstehen !)

Zunächst wird der Bauxit in einem basischen Aufschluss mit heißer Natronlauge (35%, bei 170°C , 7h, bei 6 bar) umgesetzt. Dabei bildet sich ein löslicher Aluminium-Hydroxo-Komplex.



Die unlöslichen Eisen- und Titanoxide (auch Fe-Hydroxid ist unlöslich !) werden abfiltriert, die Al-Hydroxo-Lösung abgekühlt, verdünnt (Gleichgewichtsverschiebung !) und mit Al(OH)_3 angeimpft, wodurch eine relativ schnelle Kristallisation gefördert wird (dauert aber immer noch 2-3 Tage!).



Das so ausgefällte Al(OH)_3 wird abfiltriert und „totgebrannt“, wobei Aluminiumoxid entsteht:



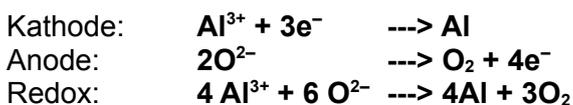
Für die anschließende Schmelzelektrolyse wird neben dem Aluminiumoxid auch Kryolith benötigt. Auch dies erhält man aus dem Aluminiumhydroxid.



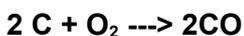
Die eigentliche Gewinnung des Aluminiums erfolgt über eine Schmelzelektrolyse von Al_2O_3 in Kryolith. Al_2O_3 hat einen Schmelzpunkt von über 2000°C , das Gemisch mit Kryolith aber nur 935°C , sodass die Schmelzflusselektrolyse bei ca. 950°C durchgeführt werden kann.

Als Reaktionsgefäß dient ein Behälter aus Eisen mit einer Kohlebeschichtung. Das Gefäß selbst dient als Kathode. Als Anode dienen Kohlestäbe, wobei der Abstand zwischen den Stäben größer sein muss als der Abstand zum Boden (bzw. zur Al-Schmelze).

Die Redoxvorgänge lassen sich wie folgt (vereinfacht) formulieren:



Der entstehende Sauerstoff verbrennt sofort an den Kohleelektroden:



Dadurch wird vermieden, dass sich Al_2O_3 bilden kann. Außerdem wird die Verbrennungsenthalpie dieses Vorgangs für die Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur benutzt.

Das entstehende Aluminium hat eine größere Dichte als die Kryolithschmelze, weshalb es nach unten sinkt und so vor Oxidation an Luftsauerstoff geschützt ist. Das entstandene Aluminium hat eine Reinheit von fast 100%.

Die eingesetzte Zersetzungsspannung müsste theoretisch 2,2 V betragen, tatsächlich werden aber 5-7 V angelegt (Überspannungseffekte!), wobei die dabei entstehende Wärme ebenfalls zur Aufrechterhaltung der Reaktionstemperatur benutzt wird.

Für die Herstellung einer Tonne Aluminium benötigt man:

- ca. 4t Bauxit
- 16000 kWh Strom
- 0,6t Kohlenstoff (in Form von Graphitelektroden)
- 0,08 t Kryolith

Probleme bei der Reduktion von Aluminiumoxid

Der Prozess ist sehr energie- und rohstoffaufwendig.

Ein weiteres Problem besteht darin, dass das Anodengas neben CO und CO₂ auch Anteile von HF und Fluoriden (Staub) enthält.

HF kann infolge Wasser- oder Hydroxidgehalte der Tonerde, infolge des Wasserstoffgehalts der Anodenkohle oder durch Einwirkung von Luftfeuchtigkeit entstehen. Fluoridhaltige Abgase stellen ein Problem für die Abgasreinigung dar.

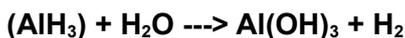
Alternatives Verfahren:**Reaktionen des Aluminium**

Wie Bor bildet auch Aluminium Elektronenmangelverbindungen mit Wasserstoff. Die Bindungsverhältnisse dieser Aluminiumhydride sind anders als bei den Borhydriden. Beim Bor kommen die Elektronenmangelverbindungen durch pT-pT-Wechselwirkungen zustande. Bor besitzt im Gegensatz zum Aluminium aber keine d-Orbitale, kann deshalb immer nur 4 Bindungen ausbilden.

Beim Aluminium hingegen sind d-Orbitale vorhanden. Hier kommt es zu pT-dT-Wechselwirkungen, Aluminium erreicht die Koordinationszahl 6 und neigt deshalb zur Bildung polymerer Hydride.

Wie die analoge Bor-Verbindung ist AlH₃ instabil und existiert nur in Komplexen (LiAlH₄) bzw. bei hohem Unterdruck. In etwas höherem Druck existiert ein Dimer (Al₂H₆), eine Elektronenmangelverbindung mit Al-H-Al 3zB ähnlich wie im Diboran.

An kalten Flächen bilden Aluminium-Wasserstoff Polymere. Diese besitzen die Formel (AlH₃)_n. Es handelt sich um nicht flüchtige, schichtförmig kristalline Substanzen, die sich spontan entzünden und sich bei höheren Temperaturen zu Al und H₂ thermisch zersetzen. Aluminiumhydride sind außerdem hydrolyseempfindlich:

**Darstellung von Aluminiumhydrid:**

Kaffee?



Die italienische Caffettiera, auch Moka oder in Deutschland auch Espressokanne genannt, bestand anfangs nur aus Aluminium. Heute gibt es sie in Edelstahl oder Aluminium zu kaufen.

Aluminiumverbindungen: Aluminium-Halogen-Verbindungen

Während beim Bor die stabilsten Halogenverbindungen monomer sind, besitzen die Aluminiumhalogenide (außer den Fluoriden!) stärkere Tendenzen zur Polymerisierung.

Da sich keine pT-pT-Wechselwirkungen ausbilden können, erreicht z.B. das Aluminiumchlorid sein Oktett nicht intramolekular (wie das B beim B_3), sondern intermolekular mit einem zweiten AlCl_3 :

- In Verbindungen mit Fluor erreicht das Aluminium die Koordinationszahl 6 und bildet somit Verbindungen als Fluorokomplex $(\text{AlF}_6)^{3-}$, außerdem $(\text{AlF}_5)^{2-}$, $(\text{AlF}_4)^-$.
- Die Fluoride sind salzartig, besitzen einen hohen Schmelzpunkt, die anderen Halogene sind leicht flüchtig.
- In Verbindung mit Chlorid, Bromid und Iodid erreicht Al nur die Koordinationszahl 4 und bildet somit Tetraederkomplexe.
- Kristallines $(\text{AlCl}_3)_x$ ist polymer (in Lösung dimer, in der Gasphase monomer), bildet eine kubisch dichteste Kugelpackung aus.
- Während kristallines Aluminiumchlorid den Strom leitet, leitet $\text{Al}_2\text{Cl}_6(l)$ den Strom nicht.
- Mit Brom und Iod bildet Al auch in kristallinem Zustand Dimere.

Darstellung von Aluminiumhalogenverbindungen

Die **Darstellung** von Aluminiumhalogeniden erfolgt aus dem Oxid: $\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$ oder mit Flußsäure: $2\text{Al} + 6\text{HF} \rightarrow 2 \text{AlF}_3 + 3 \text{H}_2$ oder aus den Elementen.

Aluminiumhalogenide wirken (lösungsmittelfrei) als Lewis-Säuren. So wird AlCl_3 für elektrophile Substitutionen bei organischen Reaktionen (Friedel-Crafts-Alkylierung) als Katalysator eingesetzt. Dabei entstehen mit Lewis-Basen recht stabile Addukte.

Ähnlich verläuft auch die Hydrolyse:

Mit wenig Wasser bildet sich zunächst das Addukt, das dann weiterreagiert:

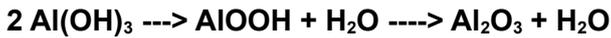
Mit viel Wasser bildet sich direkt der Aquokomplex!

Aluminiumverbindungen: Aluminium-Sauerstoff-Verbindungen

Aluminiumoxid kommt in zwei Modifikationen vor, als alpha-Al₂O₃ (Korund) und als gamma-Al₂O₃. Korund ist meist Raum-T. metastabil und stellt die Hochtemperaturmodifikation dar. Es besitzt einen Schmelzpunkt von über 2000°C und leitet den Strom.

Die O²⁻-Ionen bilden eine hexagonal-dichteste Kugelpackung, die Aluminiumkationen sitzen in Oktaeder- oder Tetraederlücken (je nach Lehrbuch).

Gamma-Al₂O₃ besitzt Spinellstruktur mit unbesetzten Kationen-Gitterplätzen, eignet sich somit als Adsorbens. Es liegt im Rohbauxit vor, dient somit zur Aluminiumgewinnung, außerdem als Schleifmittel. Die Darstellung kann aus dem Hydroxid durch Erhitzen erfolgen, wobei sich als Zwischenstufe AlOOH (Böhmit, Diaspor) bildet:



Analog lässt sich aus gamma-Al(OH)₃ das entsprechende Oxid herstellen.

Durch Schmelzen im Flammenbogen lässt sich gamma-Al₂O₃ in die Hochtemperatur-Modifikation Korund überführen.

Durch Umsetzung mit Spuren anderer Metalloxide im Knallglasgebläse kann man Rubine und Saphire darstellen (mit Cr₂O₃ für Rubin, TiO₂ für Saphir).

Al₂O₃ besitzt eine hohe Bildungsenthalpie (-800 kJ/mol), was man sich beim Glodschmidt (Thermit-) Verfahren zunutze macht:

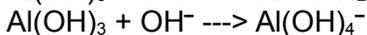
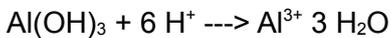


Aluminium-Hydroxid

Es existiert ebenfalls in 2 Modifikationen:

alpha: Hydrargillit, gamma: Bayerit.

Es ist wie das Oxid amphoter:



Frisches Al(OH)₃ ist amorph und gallertartig und lagert sich bei Alterung in eine Schichtstruktur um und ist dann wesentlich reaktionsträger. Dabei bilden sich verknüpfte Al(OH)₆-Oktaeder, wobei eine Verbrückung jeweils über eine OH-Gruppe gebildet wird:

Aluminium-Hydroxid kann man z.B. durch Umsetzen eines Aluminiumsalzes mit Alkali-OH oder von Aluminiumoxid mit Wasser darstellen.

Eine weitere interessante Stoffklasse sind die **Alaune**.

Sie besitzen die allgemeine Formel:

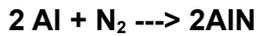


Ein Beispiel stellt das KAl(SO₄)₂ dar.

Alaune haben die kombinierten Eigenschaften beider Einzelverbindungen. Sie hydrolysieren in Wasser vollständig.

Aluminiumverbindungen: Aluminium-Stickstoff-Verbindungen

Aluminium bildet mit Stickstoff Aluminiumnitrid:



Dabei bildet AlN nicht wie BN 2 Modifikationen aus, sondern nur eine hexagonale in Wurtzit-Struktur. Der Grund dafür liegt wieder in den von B abweichenden Bindungsverhältnissen: Es bilden sich nur pT-dT-Wechselwirkungen aus und keine pT-pT-Wechselwirkungen. Aus diesem Grund gibt es auch keine dem Borazin analoge Verbindung „Alazin“.

Elemente der 3. Hauptgruppe: Gallium

- Gallium ist ein Metall, das in einer sehr weiten Temperaturspanne für den flüssigen Zustand vorliegt (von 30°C-2400°C) und sich deshalb für den Einsatz in Thermometern eignet.
- Bei Schmelzen findet eine Volumenkontraktion statt (wie bei Eis).
- Gallium liegt in Verbindungen vorwiegend in der Oxidationsstufe +III vor, es gibt aber auch Verbindungen mit der Oxidationsstufe +I: Ga₂O, GaF, GaCl, GaBr, GaI, Ga₂S.
- In den gelegentlich auftretenden „zweiwertigen“ Verbindungen liegen tatsächlich Ga(I) und Ga(III) als Gemisch vor.
- Gallium bildet an der Luft eine Oxidschicht aus, weshalb es dann nicht mit Wasser reagiert. Diese Oxidschicht kann wie bei Aluminium durch oxidierende Säuren verstärkt werden.
- Natürliches Ga ist ein Mischelement aus 2 Isotopen.

Galliumverbindungen: Gallium- Wasserstoff-Verbindungen

Auch Ga bildet Hydride, GaH₃ ist wie die entsprechenden Verbindungen des Bor und Aluminiums nur in Komplexen stabil.

Galliumverbindungen: Gallium- Sauerstoff-Verbindungen

Gallium bildet wie Aluminium amphotere Oxide und Hydroxide.

Ga₂O₃ kommt wie Al₂O₃ in zwei Modifikationen vor, einer alpha- und einer gamma-Modifikation.

Es existiert auch eine Verbindung GaOOH in Diaspor-Struktur.

Galliumverbindungen: Gallium- Halogen-Verbindungen

Galliumtrichlorid liegt in kristalliner und gelöster Form als Dimer (Ga₂Cl₆) vor.

Galliumverbindungen: Gallium- Stickstoff-Verbindungen

Ga bildet ein Nitrid GaN (nur) in Wurtzitstruktur.

Elemente der 3. Hauptgruppe: Indium

- ist ein bleiähnliches weißes Metall
- ist ein Mischelement aus 2 Isotopen ^{113}In , ^{115}In
- bildet Verbindungen der Oxidationsstufen +III und +I sowie „zweiwertige“ Verbindungen in Mischform.
- bildet amphotere Hydroxide und Oxide (nur 1 Modifikation)
- bildet Hydride, die auch nicht als Monomer stabil sind, sondern sofort polymerisieren
- bildet Chloride, die (im Gegensatz zu Aluminium) auch im flüssigen Zustand den elektrischen Strom leiten

Bei Komplexen mit Chlorid hat Gallium Koordinationszahl 6 (zum Vergleich: Aluminium hat nur die Koordinationszahl 4!).

Elemente der 3. Hauptgruppe: Thallium

- ist ein reaktionsfähiges Metall
- kommt in zwei Modifikationen vor, alpha-Tl (hexagonal dichteste Kugelpackung) und beta-Tl (kubisch dichteste Kugelpackung)
- kommt in den Oxidationsstufen +I und + III vor, wobei +I die größere Bedeutung besitzt.
- verhält sich in Verbindungen ähnlich wie K und Ag (s.u.)

Thalliumverbindungen: Thallium- Sauerstoff-Verbindungen

- Thallium bildet Oxide in der Oxidationsstufe +III und die stabileren +I. Ersteres lässt sich durch Erhitzen in letzteres überführen: $\text{Tl}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Tl}_2\text{O} + \text{O}_2$
- Tl_2O besitzt Eigenschaften wie Silberoxid Ag_2O .
- Tl bildet ähnlich wie Kalium Laugen: Das Hydroxid (TlOH) ähnelt der analogen Kalium-Verbindung (KOH), ist z.B. leicht in Wasser löslich.
- Das Thalliumcarbonat ist ähnlich wie das von Kalium, es ist das einzige lösliche Nichtalkalcarbonat!
- Analog dem K_2SO_4 bildet Thallium ein Tl_2SO_4 .
- Mit Aluminium bildet es ein Alaun: $\text{TlAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$.

Thalliumverbindungen: Thallium- Halogen-Verbindungen

Thallium bildet Halogenverbindungen, welche denen des Silbers ähnlich sind (Farbe, Löslichkeit).

Die Elemente der 5. Hauptgruppe

	N	P	As	Sb	Bi
Metallcharakter	Nichtmetall	Nichtmetall	Halbmetall	Metall	Metall
Ionen	bildet N^{3-} -Ion	(P^{3-})		Sb^{3+}	Bi^{3+}
saurer Charakter der Oxide (nimmt ab)	Oxid N_2O_3 reagiert sauer	Oxid P_4O_6 reagiert sauer	Oxid As_4O_6 reagiert sauer	Oxid Sb_4O_6 reagiert amphoter	Oxid Bi_2O_3 reagiert basisch
Aussehen bei Raumtemperatur	farbloses Gas	weiß, rot., u.a. fest	grau-gelb, fest	grau-gelb, fest	Metall
Smp. [°C]	-210°C	44°C (gelbt) 600°C (violett)	Sublimiert	631°C	271°C
Sdp. [°C]	-196°C	280°C (gelb)	633°C	1380°C	1500°C
Dichte (g/cm³)	0,8	1,8	5,8	6,7	9,8
Elektronegativität	3	2,1	2	1,9	1,9
Atomradius	70	110	120	140	146
Bildsenth. XH_3	-46 kJ/mol	+5 kJ/mol	+67 kJ/mol	+140 kJ/mol	
E°	+1,3 (N_2/NO_3^-)	-0,8 ($P/H_3/PO_4$)	+0,23 (As/As_4O_6)	+0,21 (Sb/SbO^+)	+3,2 (Bi/BiO^+)

Allgemeine Eigenschaften der Elemente der V. Hauptgruppe

- Innerhalb der Gruppe große strukturelle Vielfalt
- Elemente unterscheiden sich stark, N fällt heraus
- Stickstoff ist Nichtmetall, bildet 3fach negativ geladenes Nitrid-Ion
- P bildet weniger bereitwillig P^{3-}
- die übrigen Elemente bilden keine X^{3-}
- Die schweren Elemente bilden Kationen, aber aufgrund der hohen Ionisierungsenergie nur der Oxidationsstufe +III: $Sb_2(SO_4)_3$, BiF_3 und $Bi(ClO_4)$ (Alle ionogen)
- Die Oxidationsstufe +V kommt nur in kovalenten Bindungen vor.
- kovalente Bindungen haben generell eine größere Bedeutung als die Ionenbindungen
- Sb^{3+} und Bi^{3+} bilden in Wasser BiO^+ bzw. $Bi(OH)_2^+$ bzw. SbO^+ -Ionen
- Alle Oxide der Oxidationsstufe +V reagieren sauer, aber auch hier nimmt die Acidität aber ab.
- Phosphor kann sein Oktett aufweiten.

Verwendung der Elemente der V. Hauptgruppe

Verwendung von Stickstoff

- vor allem Ammoniaksynthese
- Inertgas (für O_2 - freie Atmosphäre z.B. Metallurgie)
- Kühlmittel
- Harnstoffherstellung
- Herstellung organischer Verbindungen (Farbstoffe, Medikamente...)

Verwendung von Phosphor

- Herstellung von P(V)Oxid $P_4 O_{10}$, zur Gewinnung von Phosphorsäure und Streichhölzern
- P(V)Oxid $P_4 O_{10}$, wird zur Darstellung von Phosphorsäure und als Trockenmittel verwendet.
- Phosphorsäure wird vor allem als Dünger verwendet.
- Feuerwerkskörper
- Metallphosphide und Phosphor für sind für die Stahlgewinnung notwendig
- Phosphatieren von Eisen: Korrosionsschutz
- als Wasch-, Reinigungsmittel, Futterzusatzstoff, Medikamentenherstellung
- Ammoniumphosphat als Flammschutzmittel
- PCl_3 und $P_4 S_{10}$ werden als Pflanzenschutzmittel

Verwendung von As, Sb Bi

- Generell haben diese Elemente eine geringere Bedeutung als die ersten beiden der Hauptgruppe
- Bestandteil von Legierungen
- Letternmetall (Buchdruck) (Sb und Bi dehnen sich beim Erstarren der Schmelze aus)
- Zum Teil Verwendung in Halbleitern zur Dottierung
- Arsen härtet Cu- und Pb-Legierungen
- Arsen als Pestizid (Insekten, Spinnen, Nagetiere)
- Galliumarsenid wird verwendet als Halbleiter

Elemente der 5. Hauptgruppe: Phosphor

Vorkommen des Phosphors

- Natürlicher P ist ein Reinelement (^{31}P). Nuklid mit Kernspin
- Er kommt in der Natur aufgrund seiner großen Affinität zu Sauerstoff nur in Phosphorsäurederivaten vor.
- Im Organismus findet man Phosphor in Blut, Eidotter, Milch, Muskelfasern, Nerven, im Gehirn, in Zähnen, Knochen, Exkrementen.
- Exkremente sind reich an Phosphat
- wichtigstes P-Mineral ist Phosphorit $[\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2]$
- Es gibt eine ^{32}P -Form (b-Strahler HWZ 14 Tage), entsteht in Kernreaktoren

Modifikationen des Phosphors

- Phosphor kommt in drei definierten kristallinen Modifikationen vor, weiß, violett, schwarz. Dazu kommt noch die rote amorphe Form.
- Die thermodynamische Stabilität nimmt zu: weiß < rot < violett < schwarz
- Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist sehr gering (es handelt sich also um metastabile Formen)
- bei höherer Temperatur sind der violette (550°) und der weiße (620°) Phosphor am stabilsten
- Phosphormodifikationen:
 schwarz: orthorhombisch violett: monoklin
 weiß: kubisch rot: amorph
 Hochdruckmodifikation, Bildung bei 80000 bar mit ortho-rhomboedr. Struktur, bei weiterer Erhöhung des Drucks auf 110.000 bar Übergang in kub.-metallische Modifikation, die die gleiche Struktur wie graues As besitzt, alle Valenzwinkel 90° , jedes P oktaedrisch mit 6 anderen P-Atomen koordiniert.

schwarzer P von der Seite

von oben

P₄ - weißer Phosphor

- wachsartiger Festkörper
- sehr giftig
- entsteht bei Kondensation von Phosphor-Dampf
- Tetraedersstruktur mit kovalenten Bindungen
- löst sich in unpolaren Lösungsmitteln (Schwefel-Kohlenstoff, Benzol, Ether)
- bildet in Lösung P₄
- über 800°C zerfällt er teilweise in P-P
- reaktionsfähigste Modifikation
- entzündet sich in fein verteilter Form spontan (Aufbewahrung unter Wasser !)
- leuchtet bei Selbstoxidation fahl
- P-P Bindungen: 215 kJ/mol mit Bindungswinkel $60^\circ\text{C} \Rightarrow$ Spannung
- Weißer Phosphor wandelt sich durch Stehenlassen in roten Phosphor um.
- leuchten bei der Oxidation ist Chemolumineszenz von $\text{P}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{P}_4\text{O}_{10}$
- hohe Affinität zu Sauerstoff
- kräftiges Reduktionsmittel
- sehr schwache Lewis-Base bezüglich bestimmter Metallkomplexe

Roter Phosphor

- ist polymer und amorph, schlecht kristallin
- reaktionsträger als der weiße Phosphor
- ist nicht giftig
- entsteht aus weißem Phosphor durch Erhitzen (250°C) unter Luftausschluss. Dabei brechen die Bindungen auf und werden neu verknüpft. Es entsteht ein unregelmäßiges Netzwerk von Atomen.

Violetter P (Hittorfscher Phosphor)

- komplizierte polymere Struktur, jedes Phosphoratom ist an drei andere kovalent gebunden
- entsteht aus rotem beim Erhitzen über 1-2 Wochen auf 500°C.
- Ketten von Phosphoratomen, die röhrenartige Strukturelemente bilden, welche P₈ und P₉-Gruppen enthalten.
- entzündet sich erst über 400°

Schwarzer Phosphor

- ähnelt in seinen chem. Eigenschaften dem roten Phosphor
- schwer zugänglich
- schuppige Konsistenz
- unlöslich
- die am wenigsten reaktive Modifikation
- bis 400°C stabil
- entsteht aus weißem Phosphor unter hohem Druck oder wenn flüssiger Phosphor in Anwesenheit von Quecksilber als Katalysator langsam kristallisiert.
- Atome sind zu gewellten Schichten verbunden.
Atomabstände zwischen den Schichten sind größer als zwischen den Atomen einer Schicht. Die Doppelschichten enthalten noch die freien Elektronenpaare, welche delokalisiert sind und dadurch dem schwarzen Phosphor eine nicht zu unterschätzende Leitfähigkeit geben.
- zwischen den Schichten wirken Londonskräfte

Darstellung von Phosphor

- Elektrothermisches Verfahren, bei dem mit elektrischer Lichtbogenheizung Nichtmetall- oder Metalloxide mittels Koks in einer stark endothermer Reaktion reduziert werden.
- elektrischer Lichtbogenofen
- Die Ofenwanne des zur Phosphordarstellung verwendeten elektrischen Niederschachtofens (8·6m) besteht aus Stahlmantel, der im unteren Teil Hartbrandkohle als Elektrodenmasse enthält.
- Technische Darstellung aus Phosphormineralien, im elektrisch beheizten Ofen mit Sand (SiO₂) und Koks bei 1500°C. Diese Reaktion ist stark endotherme.
Calciumsilikat entsteht dabei als flüssige Schlacke, gasförmiges CO und Phosphor wird in Wasser geleitet, Phosphor schlägt sich als weißer Feststoff nieder
$$2 \text{Ca}_3\text{PO}_4 + 6 \text{SiO}_2 + 10 \text{C} \text{ ----> } 6 \text{CaSiO}_3 + 10 \text{CO} + \text{P}_4 (\text{g})$$
- bei diesem Verfahren entsteht weißer P₄, der durch Destillation gereinigt wird

Physikalische Eigenschaften

Violetter P aus P_8 und P_9 - Elementen

Diese bilden parallel ausgebildete 5-eckige Röhren, die mit den Röhren der nächsten Doppelschicht vernetzt sind. Doppelschicht aus 2 chemisch nicht verknüpften Systemen (nur van der Waals-Kräften dazwischen).

Oxidationsstufen des Phosphors

Oxidationsstufe	Verbindung
-3	PH_3
-2	P_2H_4
-1	PH_n
0	P_4
+1	H_3PO_2
+2	$H_4P_2O_4$
+3	H_3PO_3
+4	$H_4P_2O_6$
+5	H_3PO_4

Vergleich von Phosphor und Stickstoff:

Die Unterschiede zwischen N und P sind Ursache von:

- geringe Tendenz des P zur Ausbildung von pp- pp-Mehrfachbindungen. $RP=CR$ enthält pp-pp, sonst kaum vorhanden.
- Phosphor kann Valenzhülle erweitern durch Heranziehen der d-Orbitale, Bildung von dp-pp, => größere Koordinationszahl. So ist z.B. die $P=O$ bzw. $P=M$ -Bindung stabiler als $N=O$ und $N=M$
- bei Phosphor und Stickstoff sind keine Kationen bekannt, aber anionischer $(P_n)^{m-}$
- P-Ionen: Monophosphid P^{3-} , Diphosphid $(P_2)^{4-}$, Triphosphit $(P_3)^{5-}$, Tetraphosphit $(P_4)^{6-}$
- **Zündhölzer:** Durch das Anstreichen wird etwas roter Phosphor von der Streichholzpackung losgerieben. Durch Reibhitze entzünden sich diese mit Schwefel und Kaliumchlorat, welche sich im Streichhölzköpfchen befinden.

Phosphorverbindungen: Halogenverbindungen des Phosphors

- Aggregatzustände: F (gas) ---> Cl (fl) ---> Br (fl) bis (fest) ---> I (fest)
- Beständigkeit PX_3 nimmt ab
- PBr_{17} : $PBr_4^+ PBr_3^- \cdot x Br_2$ $x=5$
- POX_3 Phosphoryhalogenide

Pseudorotation

Trigonal-bipyramidale Moleküle wie PX_5 sind nicht starre, fixierte Moleküle. Es kommt zu einer Umordnung (Pseudorotation). Das Molekül wird scheinbar um 90° gedreht. Durch fortwährende Wiederholungen wandern alle Reste der Reihe nach in die axiale Position. Oktaedrische und tetraedrische Moleküle neigen nicht zur Pseudorotation.

Phosphorverbindungen: Schwefelverbindungen des Phosphors:

P_4S_n $n=3-10$ Monomolekulare Sulfide
 $(PS_x)_n$ $x=0,25-8$ Hochmolekulare Sulfide
 viele weitere Strukturformeln

Darstellung: Zusammenschmelzen von Phosphor und Schwefel.

Phosphorverbindungen: Stickstoffverbindungen des Phosphors:

$PN + P_3N_5$ Phosphornitride:
 $\begin{array}{l} \text{—} \\ \text{—} \\ \text{—} \end{array} P=N-$

Strukturelement der Phosphazene: z.B. $(NPCl_2)_n$

Verbindungen des Phosphors: Phosphide

- meiste Metalle bilden mit Phosphor binäre Verbindungen
- Verbindungen mit „Phosphidion“ haben einen größeren kovalenten Charakter als vergleichbare Nitride und Sulfide. Selbst Alkalimetalle bilden keine echten Salze mit P.
- Alkali- und Erdalkali-Phosphide reagieren mit Wasser PH_3

Wasserstoffverbindungen (Hydride) des Phosphors

- Phosphin und Diphosphin sind sehr starke Reduktionsmittel
- P_nH_{n+2} P_nH_n $P_nH_{n-2,4,6,\dots,14}$
- Entstehung durch Hydrolyse von Metall-Phosphiden oder durch thermische (bzw. photochemische) Zersetzung von Diphosphan und höheren Phosphanen
- Es gibt auch cyclische und polycyclische Phosphane aus 3,5- und 6-Ringen.
- Das PH_5 (entspräche dem PX_5) gibt es nicht

Phosphan PH_3 (auch Phosphin genannt)

- H_3PO_2 und H_3PO_3 enthalten P-H-Bindungen => beim Erhitzen findet eine Disproportionierung zu PH_3 und H_3PO_4 statt.
- PH_3 unterscheidet sich vom NH_3 vor allem durch stärkeres Reduktionsvermögen (z.B. Selbstentzündung!) und schwächerem basischen Charakter (Bildung PH_4^+) kann aber auch als Lewis-Base wirken (Adduktbildung)
- $PH_3 + 2O_2 \rightarrow H_3PO_4$
- sehr giftig, unangenehm riechendes farbloses Gas
- weniger stabil als NH_3
- bildet sich bei Hydrolyse von Phosphiden
- bildet sich bei der Reaktion von weißem P mit konzentrierter Alkali-OH
 $P_4 + 3 OH^- + 3 H_2O \rightarrow PH_3 + 3 (H_2PO_2)^-$ (Hypophosphit)
- Alkali- und Erdalkali-Phosphide ergeben mit Wasser PH_3
- PH_3 -Molekül ist pyramidal, aber keine WBB (im Gegensatz zu NH_3)
- wesentlich schwächer basisch als NH_3
- Phosphoniumsalze sind instabil, nur PH_4I ist einigermaßen stabil

Diphosphin P_2H_4

- entsteht in kleinen Mengen als Nebenprodukt bei Phosphin-Synthese
- noch instabiler als Phosphin PH_3
- selbst entzündlich

Halogen-Verbindungen der V. Hauptgruppe

- Trihalogenide sind von allen Elementen mit allen Halogenen (außer Astat) bekannt
- Trihalogenide und Penthalogenide am wichtigste
- Stickstofftrijodid kann nur als Ammoniakat $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ $\text{NI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$ isoliert werden
- Darstellung mit Fluor und NH_3 , von Cl_2 auf saure Ammoniumsalzlösung, von Iod auf konzentriert wässrige NH_3 - Lösung ($\rightarrow \text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$) oder flüssigem NH_3 ($\rightarrow \text{NI}_3 \cdot 3\text{NH}_3$).

Trihalogenide von Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut

- As und Sb bilden Halogenide entsprechend den Phosphorhalogeniden,
- Lewis-Säuren As Sb
- kovalente Verbindungen As Sb
- Darstellung aus den Elementen außer Fluorverbindungen
- bei Darstellung von PCl_3 , PBr_3 und SbCl_3 führt Halogenüberschuß zu Penthalogenidbildung
- Darstellung der Fluorverbindung:
 $\text{PCl}_3 + \text{AsF}_3 \rightarrow \text{PF}_3 + \text{AsCl}_3$
 übrige durch Oxid + HF : $\text{As}_2\text{O}_3 + 6 \text{HF} \rightarrow 2 \text{AsF}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- BiF_3 ist ionisch, alle anderen sind kovalent
- Im Gaszustand bilden alle Trihalogenide trigonal pyramidale Moleküle, im flüssigen und festen Zustand ebenfalls (Ausnahmen: Bi_3 Schichtstruktur wie AlCl_3 , AsI_3 und SbI_3 besitzen ebenfalls Schichtstruktur, nur mit 3 kurzen und 3 langen Bindungen pro Atom)
- PF_3 ist ein giftiges Gas, die übrigen P As Sb-Halogenide sind bei Raumtemperatur flüssig oder bilden leicht schmelzbare Festkörper.
- Smp. von Bi-Hal₃ liegen vergleichsweise hoch.
- Trihalogenide von P As Sb Bi hydrolysieren relativ schnell

Phosphorverbindungen: Phosphorhalogenide

- PX_3 und PX_5 , letzteres nicht mit Iod
- PCl_3 am wichtigsten, Darstellung: weißen P in Chlor verbrennen.
Chlorierungsmittel in der organischen Chemie
 $PCl_3 + 3 H_2O \rightarrow H_3PO_3 + 3 HCl$
- PCl_5 aus PCl_3 und Cl_2
- PCl_5 : trigonale Bipyramide, im festen Zustand Ionkristall mit PCl_4^+ und PCl_6^-
Lewis Säure (kann ein d-Orbital auffüllen)
 $PCl_5 + NH_3 \rightarrow PCl_2 + \dots$
 PCl_2 reagiert zu Ketten der Form $(PCl_2)_x$ und oder auch zu Ringen $(PCl_2)_3$, die leicht aromatischen Charakter haben, aber d-Orbitale sind delokalisiert.

Penthalogenide des Phosphors

- Nur wenige Penthalogenide bekannt (AsF_5 , SbF_5 , $SbCl_5$). Diese 3 sind wie PCl_5 starke Lewis-Säuren.
- d-Orbitale notwendig, trotzdem gibt es NF_4^+
- bekannt: P-, As-, Sb-, Bi- F_5 und P-, As-, Sb- Cl_5 und PBr_5
- Darstellung aus Elementen mit Hal-Überschuss oder Trihalogen + Halogen
- im flüssigen und gasförmigen Zustand trigonal bipyramidale Moleküle
auch festes $SbCl_5$ bildet diese Moleküle
 PCl_5 und PBr_5 bilden Ionengitter aus tetraedrischen PCl_4^+ und oktaedrischen PCl_6^-
bzw. PBr_4^+ und Br^-
Aber, es gibt keine Anordnung mit 6 Brom-Atomem um ein Phosphoratom
- alle Penhalogenide sind Huey Lewis-Säuren (I want a new base) ;-)
- reagieren auch mit H_2O , wobei zunächst POX_3 entsteht
- Phosphochloride werden oft als Chlorierungsmittel eingesetzt
 AsF_3 und SbF_3 dienen als Fluorierungsmittel
- E_2X_4 (Hydrazinstruktur)

Phosphorverbindungen: Schwefelverbindungen des Phosphors

- Schwefel und Phosphor verbinden sich oberhalb 100° zu kovalenten Sulfiden wie P_4S_3 , P_4S_5 , P_4S_7 , P_4S_{10} (gelbe Flüssigkeiten, deren Struktur leitet sich von P_4 -Tetr. ab, in dem zwischen einzelnen P-P S-Atome eingebaut sind.
Sie verbrennen zu P_4O_{10} und SO_2 und hydrolysieren zu H_2S und Phosphorsauerstoffsäuren.

Phosphorverbindungen: Metall-Phosphorverbindungen:

- mit vielen Metallen: Phosphide
- Alkali: M_3P (Na, K, Li)
- Erdalkali M_3P_2 mit Be, Mg, Ca, Sr, Ba (P^{3-} -Ion)
- es gibt noch kompliziertere Verbindungen mit P-P-Bindungen (ähnlich Polysulfide)
- Alkali- und Erdalkali-Phosphide reagieren mit Wasser unter Phosphan-Bildung



- Mit Elementen der III. Hauptgruppe PB, AlP, GaP: Raumnetzstrukturen mit kovalenten Bindungen, ähnlich wie beim Si (sind auch Halbleiter).

Phosphorverbindungen: Oxide und Oxosäuren des Phosphors

- 5 Oxide P_4O_n $n = 6, 7, 8, 9, 10$ (P_2O_5)_x
- Die wichtigste Oxidationsstufe bei Phosphor sind +III und +V
- $P_4O_6 + HCl \rightarrow P(OH)_3 + PCl_3$
- P_4O_{10} leuchtet nach vorheriger Bestrahlung, je kälter, desto heller
- Herausragendste Eigenschaft: hygroskopisch:
 $P_4O_{10} + 2H_2O \rightarrow (HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12} + 2H_2O \rightarrow 2H_4P_2O_7 + 2H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$
- $(HPO_3)_4 = H_4P_4O_{12}$ ist Meta-Phosphorsäure
- P_4O_{10} aufgrund der hohen Affinität von Phosphor und Sauerstoff kein Oxidationsmittel wie N_2O_5

Sauerstoffsäuren des Phosphors:

H_3PO_n $n = 2, 3, 4, 5, 6$	= Orthosäuren
HPO_{n-1} $n = 3, 4$	= Metasäuren (wasserärmer)
$H_4P_2O_n$ $n = 4, 5, 6, 7, 8$	= Disäuren
	+ Polyphosphorsäuren
H_3PO_5	= Peroxophosphorsäure

Darstellung der Sauerstoffsäuren:

- H_3PO_3 und H_3PO_4 aus ihren Anhydride (Oxide)
- Durch Kondensation lässt sich H_3PO_3 in $H_4P_2O_5$ (Disäure) überführen,
- analog H_3PO_4 zu $H_4P_2O_7$ oder zu Poly- bzw. Metaphosphorsäuren
- Peroxosäuren durch Oxidation der entsprechenden Phosphorsäure:
 $2H_3PO_4 \rightarrow H_4P_2O_8$
- Wasserfreie H_3PO_4 leitet den Strom, da sie in $H_4PO_4^+$ und $H_2PO_4^-$ dissoziiert
- natürliche Phosphate sind alle PO_4^{3-}
- Superphosphat = $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ (Gips) gemischt mit $Ca(H_2PO_4)_2$

Niedere Phosphorsäuren sind Säuren mit Phosphor in der Oxidationsstufe < 5

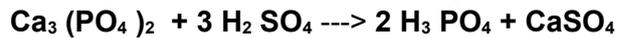
Oxidationsstufe +III:

- P_4O_6 (Phosphotrioxid alter Name) weiß, Smp $24^\circ C$, vom P_4 -Tetraeder abgeleitet, wobei jede P-P-Bindung durch eine P-O-Bindung ersetzt ist.
 - Entsteht bei langsamer Verbrennung weißen P bei geringem O_2 -Partialdruck.
 - Ist das Anhydrid der Phosphorigen Säure.

Oxidationsstufe +V:

- P_4O_{10} (Phosphorpentoxid alter Name),
 - entsteht bei Verbrennung von Phosphor (belieb. Modifikation), mit reichlich Luftzufuhr weißes Pulver, Sblp. $360^\circ C$
 - Struktur wie P_4O_6 mit weiterem Sauerstoff am Phosphor
 - stark hygroskopisch, je nach Menge des Wassers entstehen verschiedene Phosphorsäuren
 - Drei feste Modifikationen, die bei der Verbrennung von Phosphor entstehende ist hexagonal.
 - reagiert heftig mit H_2O unter Bildung verschiedenen Phosphorsäuren der Oxstufe V
 - ist das wirksamste bekannte Trocknungsmittel
 - kann selbst aus Verbindungen Wasser entziehen.
 - aus Schwefelsäure und HNO_3 kann es die Anhydride bilden (SO_3 bzw. N_2O_5)
- Im P_4O_{10} und in Oxokomplexen muss der Phosphor als fünfbändig betrachtet werden. Eine Bindung muss als Doppelbindung betrachtet werden (d-pp-Bindung).
- **H_3PO_4 Ortho-Phosphorsäure:**
 Darst: $P_4O_{10} + 6H_2O \rightarrow 4H_3PO_4$

technisch aus P-Mineralien und H_2SO_4 :



- farblose kristalline Verbindung
- im Handel idR. 85%ig
- über 85% ist sie sirupartig, durch H-Brücken
- eine P-O-Bindung ist verkürzt (pp-dp-Bindung)
- kein wirksames Oxidationsmittel
- durch Eindampfen im Vakuum bilden sich Kristalle Smp. 42°C
- pKs (erste Stufe) = 1,96
- erste Protolyse ist exotherm

Die dritte Protolyse (Bildung von tertiärem Phosphat) ist experimentell kaum feststellbar.

Die Hydrolyse der POP-Bindung liefert Energie für Lebewesen, überragende Bedeutung i.d. Zelle.

• Salze der Phosphorsäure

primäre Phosphate (NaH_2PO_4)

sekundäre P. (Na_2HPO_4)

tertiäre P. (Na_3PO_4)

Sowohl die H_2PO_4^- (saurer Charakter, pKs 7,21) - Ionen, als auch die HPO_4^{2-} -Ionen (basischerer Charakter pKs=12,3) sind ampholytisch.

Eine Mischung von primären und sekundären Phosphat puffert zwischen pH 6,5-7,5.

Mit Ausnahme der Alkalisalze sind alle tertiären Phosphate in Wasser schwer löslich.

Phosphatierung = oberfl. Phosphat-Beschichtung als Korrosionsschutz von Fe und Zn.

Düngemittel: Superphosphat (50% der Welt- H_2SO_4 -Prod.), Tripelphosphat

Mineralien sind zu schwer löslich, um als Dünger zu taugen, deshalb nimmt man die Hydrogenphosphate.

• Pyrophosphorsäure (Diphosphorsäure)

Ortho-P-Säure und Hydrogenphosphationen neigen zur Kondensation. Dies ist noch keine Polymerisation. $2 \text{H}_3\text{PO}_4 \xrightarrow{\text{erhitzen}} \text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$

Feststoff

Erhitzen über 200° führt zu höheren Phosphorsäuren.

Ihre Salze sind Wasserenthärter in Waschmitteln (Komplexbindung des Calciums).

Ihre Salze sind wassentziehend und deshalb gut für Lebensmittelkonservierung in Konserven.

• $\text{H}_{n+2}\text{P}_n\text{O}_{3n+1}$: Polyphosphorsäuren mit Kettenstruktur aus PO_4 -Tetraedern, die über O verküpft sind, 1000-10000 P-Atome !

mit zunehmendem n nähert sich die Formel $(\text{HPO}_3)_n$ an (**Meta-Phosphorsäure**)

bei n= 3-7 mit Ringstruktur.

Darstellung durch Wasserabspaltung (Kondensation) beim Erhitzen ($>200^\circ\text{C}$) von H_3PO_4 (Gleichgewichtsreaktion, reversibel)

Natriumpolyphosphate verwendet man bei Metallreinigung, in Waschmitteln und Lebensmittelherstellung

Bestimmte Phosphate (Mono, Di- und Tri-P) sind von essentieller Bedeutung bei biochem. Prozessen

Empirisch ermittelte verschiedene Formen dienen der Unterscheidung. Nomenklatur über

Trivialnamen (NaH_2PO_4 auf 200° bildet Madrellsches Salz, weiter auf 600° bildet Meta-P („ $\text{Na}_3(\text{PO}_3)_3$ “). Die abgeschreckte glasartige Schmelze bildet das Grahamsche Salz (bildet mit Ca Chelatkomplexe: Entkalkungsmittel).

- **Meta-Phosphorsäure HPO_3**
Darstellung: $\text{P}_4\text{O}_{10} + \text{kaltetes Wasser} \rightarrow \text{HPO}_3$
ist der Salpetersäure formal analog
- **Metaphosphate** sind ringförmig unter intramolekularer Wasserabspaltung geschl. Polyphosphate
niedrigste Metaphosphat ist $\text{H}_3\text{P}_3\text{O}_9$ (Sechsring)
- **Phosphorige Säure (H_3PO_3)** Oxidationszahl +III
Darstellung aus P_4O_6 und kaltem Wasser oder Hydrolyse von PCl_3 :
$$\text{PCl}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_3\text{PO}_3 + 3 \text{H}^+ + 3 \text{Cl}^-$$

zweiprotonig, Na_3PO_3 lässt sich nicht herstellen
- **Unterphosphorige Säure (Hypophosphorige Säure H_3PO_2)** Oxidationszahl +I
weiße farblose Kristalle
einprotonig
Darstellung aus Bariumhypophosphit und Schwefelsäure:
$$\text{Ba}^{2+} + 2 \text{H}_2\text{PO}_2^- + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2 \text{H}_3\text{PO}_2$$
 - Beide phosphorigen Säuren können nur die an O gebundenen Protonen abgeben.
 - Alle Normalpotentiale zwischen P_4 und PH_3 haben negative Werte (also keine oxidierenden Eigenschaften).
 - H_3PO_3 und H_3PO_2 sind starke Reduktionsmittel, auch Hypophosphide ($E^\circ (\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{PO}_4^{3-}) = -1,7$)
 - Mit Ausnahme des HPO_3^{2-} (in basischer Lösung) neigen alle Spezies mittlerer Oxidationszahlen zu Disproportionierung
 PH_3 ist eines der Produkte der Disproportionierung !

Elemente der 5. Hauptgruppe: Stickstoff

Eigenschaften von Stickstoff

- Bei Raumtemperatur ist Stickstoff ein gasförmiges Element
- Schmelzpunkt: -210°C , Siedepunkt: -196°C
- bildet 3fachbindung
- ungewöhnlich hohe Dissoziationsenergie
=> extreme Reaktionsträgheit
Reaktionen, bei denen Stickstoff entsteht, sind sehr exotherm
- große Reaktionsträgheit beruht auf thermodynamischen und kinetischen Effekten
- Aufgrund großer Diss-Energie bilden sich viele Verbindungen (Oxide) endergonisch. Diese sind bezüglich der Elemente thermodynamisch instabil.
- Die Reaktionsträgheit bei der Bildung von NH_3 aus den Elementen ist ein kinetischer Effekt, da $\Delta G^{\circ} = -16 \text{ kJ/mol}$, Reaktion müsste aus thermodynamischer Sicht eigentlich stattfinden.
- Bei Raumtemperatur reagiert Stickstoff:
 - mit Li zu Li_3N
 - mit einigen Übergangsmetallen zu Komplexen
 - in Knöllchen bei Leguminosen (N-Fixierung)

	kJ/mol		kJ/mol
C-C	350	N-N	160
C=C	590	N=N	420
C≡C	780	N≡N	950

- Bindungsenthalpie der Einfachbindung ist auffallend klein.
- Bei N_2 -Gewinnung aus Luft sind noch Edelgase als Verunreinigung enthalten (1%)
stören wegen Reaktionsträgheit meist nicht
- reiner N_2 aus NH_3 mit O_2 oder HNO_2 oxidiert
- 1 Liter N_2 wiegt bei Normalbedingungen 1,25 g (Luft 1,29g)
- fester $\text{N}_2 = \beta$ -Stickstoff: hexagonal-dichteste Kugelpackung ab -210°C
ab -240° gibt es auch kubisch dichtesten alpha- N_2
- Dichte des flüssigen Stickstoffs: $0,8 \text{ g/cm}^3$
- N-N-abstand 110 pm
- N_2 selbst ist die beständigste Stickstoff-Verbindung
- relativ reaktionsfähig ist N gegenüber einigen Komplexen L_nM d. Übergangsmetalle. Diese nehmen N_2 auf:
 $\text{L}_n\text{M} + \text{N}_2 \rightarrow \text{L}_n\text{M} \cdot \text{N}_2$ (Stickstoffkomplex)
- Nomenklatur: Lavoisier nannte N_2 Azote von azotikos = das Leben nicht unterhaltend. Heute noch in „Azid, Azan, Borazol, Hydrazin, Azoverb.“

Oxstufe	Verbindung
-3	NH_3
-2	N_2H_4
-1	N_2H_2
0	N_2
+1	N_2O
+2	NO
+3	N_2O_3
+4	NO_2
+5	N_2O_5

- Bei Distickstoff N_2 zu hohe IE => kein N_2^+
zum Trost gibt es N_3^- (Azid-Ion)
 N^{3-} (Nitrid-Ion)
- Ionogenes Nitrid ist nur in Gegenwart als Partner sehr schwacher Lewis-Basizität stabil. Selbst bei Alkali- und Erdalkali-Metallnitriden treten Kovalenzanteile auf.
 - Metallartige Nitride: VN, CrN, W₂N, (N in Hohlräumen !)
 - atomarer N
 - durch elektr. Glimmentladung auf N_2 unter vermindertem Druck
 - sehr reaktiv
 - bildet bei gewöhnl. Temp. Nitride
 - Rekombination der Atome führt zu charakteristisch gelben Nachleuchten (bis zu 6 Std. lang)

Stickstoffzyklus, Luftverschmutzung

- Stickstoff-Fixierung, Leguminosen
- Bei Gewitter: $N_2 + O_2 \rightarrow 2 NO \xrightarrow{+ O_2} 2 NO_2$
 $3 NO_2 + H_2O \rightarrow 2 HNO_3 + NO$
im Boden Neutralisation durch $CaCO_3 \rightarrow$ Nitrat
- Harnstoff $(NH_2)_2CO$
- SO_2 , NO_2 , CO, Kohlenwasserstoffe aus Auspuff raus
 SO_2 ox. an Luft zu SO_3 , mit Wasser in Lunge von Engländer rein (2000) (Londoner Smog)
N-Oxide können Organismen direkt schädigen. Indirekt Schädigung über in Gang setzen chemische Reaktionen z.B. $NO_2 \xrightarrow{(h\nu)} NO + O\cdot$
Der atomare Sauerstoff oxidiert Kohlenwasserstoffe der Autoabgase zu Aldehyden, Carbonsäuren u.a. (Photooxidation).
 $NO_2 \text{ (oder } O) + O_2 \xrightarrow{(h\nu)} NO + O_3$
- Waldsterben: Wirkung von SO_2 und Stickoxiden verstärkt sich gegenseitig.

Darstellung von Stickstoff

- Darstellung durch fraktionierte Destillation von Luft
- flüssig oder in grünen Flaschen im Handel (Marslab & Co)
- Labor: gesättigte NH_4Cl oder $NaNO_2$ - Lösung erwärmen
- thermische Zersetzung von NaN_3 (Natriumazid) oder Bariumazid \rightarrow sehr reiner N_2
- große Mengen für NH_3 -Herstellung werden aus Luft gewonnen (siehe NH_3 -Darstellung)

Vorkommen des Stickstoffs:

- 78 Vol% der Luft
- mineralisch in Chilesalpeter und siehe Tabelle
- 2 Isotope $^{14}N : ^{15}N = 272 : 1$

Stickstoffverbindungen: Nitride

In Nitriden ist N der stärker elektronegativere Partner. Es gibt im Grunde drei Gruppen:

1. **salzartige** (mit Li und Erdalkali),
 - enthalten N^{3-} -Ion, geben bei Kontakt mit H_2O Ammoniak und das entsprechende Hydroxid ab.
 - N^{3-} -Ion ist eine noch stärkere Base als das O^{2-} -Ion!
 - N reagiert bei hoher T mit vielen Metallen zu ionischen Nitriden (N^{3-})
 - > Li_3N , M_3N_2 mit M = Be Mg Ca Sr Ba Zn Cd
 - $3 \text{Ca} + \text{N}_2 \text{---> Ca}_3\text{N}_2$**
 - reagieren mit Wasser unter Bildung von NH_3 : **$\text{Ca}_3\text{N}_2 + 6 \text{H}_2\text{O} \text{---> } 3 \text{Ca}^{2+} + 6 \text{OH}^- + 2 \text{NH}_3$**
2. **kovalente** Nitride sind Nitride der Elemente der III. Hauptgruppe
 - sind schwer flüchtig
 - Beispiele: S_4N_4 , P_3N_5 , Si_3N_4 , Sn_3N_4 , BN, AlN
 - BN: 2 Modifikationen, 3,5-Verbindung (aus 3. und 5. Hauptgruppe)
3. **interstitielle** Nitride, Einlagerungsnitride
 - N wird z.B. in Eisen eingelagert, macht es härter
 - bilden sich bei hoher T aus Stickstoff oder NH_3 mit pulverförmigen Übergangsmetallen
 - Metallatome bilden dichte Kp, N (in einem Teil der) Oktaederlücken
 - metallische Eigenschaften (leiten Strom, hart, hoher Smp.)
 - reaktionsträge

Eigenschaften der Nitride:

- hart,
- hoher Smp.
- chem. widerstandsfähig
- elektr. Leitend

Verwendung als Hochtemperaturwerkstoff und Schleifmittel.

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Ammoniak

Eigenschaften von Ammoniak

- farbloses Gas
- greift Schleimhäute an
- Smp. -77°C , Sdp $-33,4^{\circ}\text{C}$
- Tech.: Haber Bosch
- Labor: Hydrolyse eines Nitrids oder aus Ammoniumsalz + NaOH (oder andere starke Base)
 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightarrow \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ wasserähnliche Flüssigkeit, gutes Lösungsmittel, polar
- Autoprotolyse: $\text{NH}_3 + \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{NH}_2^-$ $\text{pK} = 33$ bei -35°C
- Ammoniak ist stärker basisch als Wasser. Deshalb protolysieren viele in Wasser schwache Säuren sehr stark in Ammoniak.
- Fred vom Jupiter lebt in einer Ammoniak-Atmosphäre
- entsteht bei Fäulnis von organischem Stickstoff.
- besteht aus trigonal pyramidalen Molekülen, die über WBB assoziiert sind.
Inversionsschwingung des N durch die Ebene der H-Atome in flüssigem und gasförmigem Zustand.
Durch WBB in festem Zustand N fixiert.
- gut in Wasser löslich (bei 20°C , Normaldruck lösen sich 700l NH_3 pro l Wasser),
Lösung schwach basisch, man findet 2 Hydrate: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
Diese enthalten keine NH_4^+ , OH^- , $\text{NH}_4 \text{OH}$ -Moleküle (also WBB statt Dissoziation, eine Substanz der Formel NH_4OH , nach Arrhenius postuliert, existiert gar nicht!)
- starke Komplexbildung mit Metallionen
- **$\text{NH}_3 + \text{Alkalimetalle} \xrightarrow{\text{mit Kat und hoher Temp}} \text{Alkaliamid} + \text{H}_2$**
Amide enthalten Amid-Ion (NH_2^-), welches eine extrem starke Base ist (gewinkelt, isoelekt. zu H_2O)
- diamagnetisch
- krit. Punkt bei 130°C => leicht zu einer Flüssigkeit zu verdichten.
- hohe Verdampfungsenthalpie des NH_3 (l -> g):
durch Deopolymerisation des über H-Brücken polymeris. NH_3
- UV-empfindlich (=> Zersetzung)
- mit Kat: Verbrennung nach Ostwald zu NO und H_2O
ohne Kat bei höherer Temp: Verbrennung zu N_2 und H_2O
- $\text{NH}_3\text{-O}_2$ -Gemische bei hohem Druck explosiv
- $\text{NH}_3 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{HCl}$ Chlor entzündet das NH_3
 $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ Salmiakrauch
- H-Atome des NH_3 können durch Metallatome ersetzt werden (Ausdruck der sehr schwachen Ox- bzw. Säure-Wirkung des NH_3).
Es bilden sich Amide (MNH_2) Imide (M_2NH) und Nitride (M_3N). M hat Oxstufe +I.
Amide oft mit Alkalimetallen: **$2 \text{Na} + 2 \text{NH}_3 \rightarrow 2 \text{NaNH}_2 + \text{H}_2$**
- Beim Erhitzen Übergang von Amiden zu Imidien und zu Nitriden, jeweils unter NH_3 -Abspaltung
z.B. $\text{Mg} + \text{NH}_3$ (g) verbrennt zu Mg_3N
- NH_2^- ist isoelektronisch mit H_2O . NH_2^{2-} ist isoelektronisch mit OH^- und N^{3-} ist isoelektronisch mit O^{2-}
- Amide und Imide reagieren mit vielen Elementhalogeniden unter Bildung von Element-N-Verbindungen.

Darstellung von Ammoniak

- Darstellung in großem Maßstab nach **Haber-Bosch** aus den Elementen:

$$\text{N}_2 + 3 \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_3$$
 bei Raumtemperatur Gleichgewicht ganz rechts, durch Erwärmen ganz nach links verschoben (Reaktion exotherm). Aber bei tiefer Temperatur ist die Reaktionsgeschwindigkeit gering, Katalysator wirkt erst ab 400°C.
 Beispiel: 500°C und 1bar = 0,1 Vol% NH₃ => mindestens 200 bar notwendig.
 Bei hohem Druck (10-100 MPa), 400-500°C und Kat (Fe₃ O₄ mit Zusätzen von K₂O und Al₂O₃, im Reaktor Reduktion zu Fe)
 - Wasserstoff würde Kohlenstoff aus Reaktorstahl herauslösen => Mantel notwendigerweise aus Weicheisen oder Chromstahl.
1. Erste Darstellungsmethode der Ausgangsstoffe aus Wassergas und Generatorgas:

$$4 \text{N}_2 + \text{O}_2 (\text{Luft}) + 2 \text{C} \rightarrow 4 \text{N}_2 + 2 \text{CO} (\text{Generatorgas})$$

$$\text{H}_2\text{O} + \text{C} \rightarrow \text{H}_2 + \text{CO} (\text{Wassergas})$$
 beide Gase werden abwechselnd im selben Reaktionsbehälter dargestellt:
 Beim Durchleiten von Luft durch Koks verbrennt dieser zu CO und heizt sich auf, Generatorgas entsteht. Dann wird Wasserdampf durchgeleitet und in endothermer Reaktion entsteht Wassergas, der Koks kühlt sich ab.
 Durch Konvertierung wird das CO der Gase mit Wasserdampf zu H₂ und CO₂ umgesetzt und das CO₂ herausgelöst.
 2. Zweite Darstellungsmethode der Ausgangsstoffe durch **Steam-Reforming** aus CH₄
 Im **Primär**-Reformerhaus wird Methan mit Wasserdampf katalytisch zu einem Gasgemisch aus H₂ und CO und CO₂ auch noch ca. 9% CH₄.
 Im **Sekundär**-Reforming wird dieses Methan bei hoher T an einem Ni-Kat mit Luft umgesetzt. Die Reaktion wird so gesteuert, dass dabei die für die Ammoniak-Synthese notwendige Menge N₂ in das Gasgemisch gelangt (N₂ wird also an dieser Stelle zugefügt).
 Das entstehende CO wird wieder zu CO₂ konvertiert.
 prim. Steam-Reforming:
$$\text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O} \xrightarrow{(\text{Ni}, 900^\circ\text{C})} \text{CO} + 3 \text{H}_2$$

 Sekundär-Reforming:
$$2 \text{CH}_4 + 4 \text{N}_2 + \text{O}_2 \xrightarrow{(\text{Ni}, 1100^\circ\text{C})} 2 \text{CO} + 4 \text{H}_2 + 4 \text{N}_2$$

 Restliches CO wird mit Wasserdampf zu CO₂ konvertiert und durch Lösungsmittel (Methyldiethanolamin) ausgewaschen.
 Durch die Luft entstehen Argon-Reste.
 3. Dritte Darstellungsmethode des Stickstoffs durch Tief-Temperatur-Zerlegung von Luft
 H₂-Synthese meist aus Kokereigas (H₂ + CH₄) oder durch Reduktion von Erdgas/öl mit Wasser (-> Spaltgas H₂ + CO)
 Eine Reinigung ist am Ende notwendig: Das Gas muss von H₂S -Verunreinigungen befreit werden

Die eigentliche Ammoniaksynthese durch Haber-Bosch-Synthese:

Turbo-Kompressoren erzeugen den gewünschten Druck.

Das Gasgemisch gelangt in einen Spalt zwischen Außenmantel und Katalysatorfüllung und wird mit der Energie des abströmenden Gases aufgeheizt. Dann gelang es in den eigentlichen Katalysatorraum, der nun von außen und innen vom Gasgemisch umspült ist. Die Druckbeanspruchung ist dadurch gering.

Moderne Reaktoren produzieren mehr als 1400t NH₃ pro Tag.

Vorgänge an der Katalysatoroberfläche als schrittweise Protonierung des Stickstoffs.

- Die Reaktion läuft bei 500° 200bar: ca. 18% Ausbeute
- Aktivierungsenergie: 230 kJ/mol, bei Raum-T maximale Ausbeute, Kat wirken erst ab 400° ausreichend beschleunigend
- NH₃-Synthese in NH₃-Kontaktöfen:
Berührungszeit zw. Edukten und Kontaktmasse nur 30 sec, daher nur 11% statt theoretisch möglicher 18% Ausbeute. Aber: Zeitfaktor: es ist viel wirtschaftlicher, schnell viel Gas drüberzuleiten, da prozentuale Ausbeute zwar geringer, aber Gesamtmenge des pro Std. erzeugten NH₃ jenseits der Vorstellungskraft liegt.
- Kat: Fe₃O₄ oder Fe₂O₃ und CaO. Al₂O₃ verhindert das Zusammensintern der kleinen Eisen-Partikel, K₂O wird als elektron. Promotor, erhöht spezif. Fe-Aktivität auf das Doppelte.

Reaktionen von Ammoniak

- Ammoniak verbrennt in reinem Sauerstoff: $\text{NH}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$
- an Luft ist NH₃ entzündbar, brennt aber nicht weiter
- Verbrennung mit Pt-Kat erzeugt NO statt N₂
- (V)-Oxide sind nicht basisch.
- Verwendung als Düngemittel und zur HNO₃ - Darstellung

Basenwirkung des Ammoniak

- wässrige NH_3 -Lsg reagiert schwach basisch:
 $\text{NH}_3 + \text{HOH} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{OH}^-$
 Gleichgewicht ganz links
 Durch Baseneinwirkung auf Ammoniumverbindungen kann man NH_3 erzeugen.
 Aus wässrigem System lassen sich 2 Hydrate isolieren: $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$
 Es sind echte Hydrate!
- NH_4OH existiert nicht, da es als starke Base sofort vollst. dissoziiert
- Ammoniumsalze sublimieren oberhalb 300° unter zwischenzeitlicher Dissoziation
 (Gleichgewichtsreaktion, z.B. $\text{NH}_3 + \text{HCl} \rightleftharpoons \text{NH}_4^+ + \text{Cl}^-$)
- in ihren Eigenschaften gleichen Ammoniumsalzen den Alkalisalzen.
- NH_4^+ ist isoelektrisch zu CH_4 und BH_4^-
- Es sind keine Spiegelbild-Isomere des NH_3 bekannt, da es eine Inversionsschwingung gibt. Es lassen sich daher immer nur Racemate isolieren.
 Man spricht von Pseudorotation, speziell bei NH_3 auch von pyramidaler Inversion.
 Inversion auch bei anderen Bindungspartnern (Derivate) am N, entstammen diese einer höheren Periode als der zweiten, ist die Inversion stark eingeschränkt.
- Bei Derivaten des NH_3 wird bei elektronegativeren Partnern eine höhere Inversionsenergie benötigt

Ammonium-Salze

- verhalten sich in mancher Beziehung wie K, Rb-Salze (Löslichkeit, Kristallform)
- Es gibt sie auch von vielen schwächeren Säuren, wohingegen das H_3O^+ -Ion nur mit starken Säuren Salze bildet.
- Das Ammonium-Ion ist weniger stark sauer als das Oxonium-Ion.
- Ammonium-Salze zerfallen beim Erhitzen in Ammoniak und Säure (Umkehrung der Bildung). Dabei scheinen sie zu sublimieren. Die „Sublimationstemperatur“ ist umso tiefer, je stärker basisch das Anion ist. In Wirklichkeit bildet die Dampfphase ein Gemisch von NH_3 und Säure.
- oxidierende Anionen der Ammonium-Salze (NO_2^- , NO_3^- , ClO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$) detonieren beim Erhitzen schlagartig, weil NH_4^+ zu N_2 oxidiert wird.

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Hydrazin N₂H₄

- Derivat des Ammoniaks, ein H durch NH₂ ersetzt
- farblose rauchende wasserklare Flüssigkeit (Smp. 2°C, Sdp. 110°C)
- Bildungsenthalpie 50kJ
- weniger basisch als NH₃, kann aber bis zu 2 Protonen aufnehmen
- starkes Reduktionsmittel, Vorteil: Nur N₂ und H₂O werden als Oxidationsprodukt hinterlassen
- Darstellung (Raschig-Verfahren): **2 NH₃ + NaOCl ---> N₂H₄ + H₂O + NaCl**
- disproportioniert explosionsartig beim Erhitzen zu NH₃ und N₂
- krebserregend
- Verwendung: Zusatz zum Speisewasser von Dampfkesseln und in Heizungskreisläufen (verhindert Korrosion), Kunststoffherstellung
- An Luft verbrennt es stark exotherm (-622kJ/mol) deshalb Verwendung als Tapetentreibstoff.
- schwächere 2protonige Base als NH₃.
- Hydraziniumsalze vom Typus N₂H₅⁺Cl⁻ sind in wässriger Lösung beständig und reagieren sauer
- N₂H₆²⁺ reagiert vollst. mit H₂O unter Bildung von H₃O⁺ und N₂H₅⁺-Ionen
- bildet Metallionenkomplexe
- in basischer Lösung stark reduzierend, kann aber auch oxidierend wirken (vergl. H₂O₂)
- E° (N₂ H₄ / N₂) = -1,16 V
- Darstellung durch Raschig-Synthese: **2 NH₃ ---(+ O -H₂O) ---> NH₂-NH₂**
- Strukturell gleicht Hydrazin dem H₂O₂
- beide NH₂ Hälften sind dazu analog um ca. 90° verdreht (gauche-Form)
- N₂H₄ disproportioniert bei hohen Temperaturen zum Teil explosionsartig: **3 N₂H₄ ---> 4 NH₃ + N₂**
- Hydrazin fungiert gegenüber starken Basen wie NaH unter Bildung des N₂H₃⁻
- wirkt stark reduzierend
- verbrennt in O₂ zu N₂ + H₂O ---> Raketentreibstoff
- analog heftige Reaktion mit Halogenen zu N₂ und HX
- innere Rotation wie H₃C-CH₃

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Azaene

- Azane N_nH_{n+2}
- Azene N_nH_n
- Azadiene N_nH_{n-2}
- Anfangsglied der Azene, das Nitren (NH) hat nur ein Elektronensextett, ist extrem instabil.

Triazan N_3H_5 , Tetrazaen N_4H Triazen N_3H_3 Tarzan Ja_nE

- kinetisch instabil, schwer zugänglich, politisch fragwürdig
- Darstellung: $(N_3H_5) : N_2H_4 + NH_2Cl \rightarrow N_3H_5 \cdot HCl$ analog Raschig

Nitren: NH

- Darstellung: Zersetzung von HN_3
- instabil

Diimin: N_2H_2

- instabil, extrem lichtempfindlich
- Darstellung: Dehydrierung von Hydrazin
- cis-, trans-, iso-Diimin
- Muttersubstanz der Azo-Verbindungen $RN=NR$
- disproportioniert in N_2 und N_2H_4
außerdem (1%) Zerfall in N_2 und H_2
- Reduktionsmittel (Hydrierungsmittel)
- vermag als Säure und Base (Brönsted) zu reagieren:
mit OH^- zu N_2H^- und schließlich zu N_2 und H_2
mit H^+ zu $N_2H_3^+ \xrightarrow{+H_2N_2} N_4H_5^+ \xrightarrow{} NH_4^+ + HN_3$

Tetrazen N_4H_4

- cis und trans
- schwächer basisch als Hydrazin, das seinerseits schwächer basisch als NH_3 ist
- stark reduzieren

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Wasserstoff-Verbindungen - Weitere Wasserstoffverbindungen

Hydroxylamin H₂NOH

- Smp. 33°C, Sdp. unter Zersetzung 58°C
- Derivat des NH₃
- Darstellung: Red. von HNO₂ und H₂SO₃, Reduktion von Nitraten und Nitriten mit SO₂ und elektrolytisch an der Kathode
- weniger basisch als NH₃
- bildet Salze mit H₃NOH⁺ -Ion
- starkes Reduktionsmittel mit N₂ als Oxidationsprodukt
- auch als Oxidationsmittel verwendbar

Stickstoffwasserstoffsäure HN₃

- farblose, stark endotherme, flüchtige, explosive, sehr giftige Flüssigkeit
- Struktur: N-N Bindungsabstände ungleich, Bindung zum protonierten N ist länger (124pm statt 113)
- schwache Säure (wie Essigsäure), pK_s = 4,75
- Darstellung durch eigenes Salz (Azid) und Schwefelsäure (Verdrängungsreaktion) oder aus Hydrazin: $\text{N}_2\text{H}_5^+ + \text{HNO}_2 \rightarrow \text{HN}_3 + \text{H}^+ + 2 \text{H}_2\text{O}$
- Salze sind isoelektrisch zu CO₂ und ebenfalls linear aufgebaut
- Salze ähneln in mancher Hinsicht den Halogeniden
- Azide nicht explosiv
- Schwermetallazide sind sehr brisant und explosiv, da Initialzünder für Bomben (Pb(N₃)₂)
 $2 \text{NaN}_3 \rightarrow 3 \text{N}_2 + 2 \text{Na}$ (Dies dient auch zur Gewinnung von chemisch reinem N₂)
- Pseudo-Halogenid: Azid-Ion verhält sich in Lösung ähnlich wie Halogenid-Ion
- Thermische und schlagologische Zersetzung explosionsartig: $\rightarrow \text{N}_2 + \text{H}_2$
- Schwermetallazide
- Alkali und Erdalkaliazide (nicht LiN₃) lassen sich unzersetzt schmelzen und geben erst bei Erhitzen kontrolliert N₂ ab.
- Oxidationsmittel

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Halogen-Verbindungen

- nur 4 binäre Verbindungen: NF_3 , N_2F_2 , N_2F_4 , NCl_3
- $4 \text{NH}_3 + 3 \text{F}_2 \rightarrow \text{NF}_3 + 2 \text{NH}_4\text{F}$
- NF_3 farbloses, geruchloses, stabiles, inertes (auch gegenüber H_2O inert), reaktionsträges Gas, nicht wasserlöslich, nicht basisch, pyramidal gebaut, keine Lewis-Base, fast kein Dipolenmoment, große viele Unterschiede zu NH_3 (Ursache: Partiaalladungen umgekehrt!)
- NCl_3 ölig, Darstellung aus NH_3 und Cl_2 - bei geringem Erschüttern oder UV-Licht: Explosionsartige Rückreaktion
- NBr_3 und NI_3 sind nur als Additionsverbindungen an NH_3 erhältlich
- andere Trihalogenide: explosive, instabile Substanzen (Gefahren lauern im Labor!)

Iodderivate des NH_3

- Stufenweise Reaktion mit NH_3 :
 $2 \text{I}_2 \rightarrow 2 \text{H}_3\text{NI}_2 \rightarrow 2 \text{NH}_2\text{I} \rightarrow \text{NHI}_2 \rightarrow \text{NI}_3\text{NH}_3 \rightarrow \text{NI}_3 \cdot 3 \text{NH}_3$
- $\text{NI}_3 \cdot \text{NH}_3$ kann man auch durch Einleiten von NH_3 in wässrige KI_3 gewinnen. Es ist im Dunkeln unbegrenzt haltbar, explodiert jedoch in trockenem Zustand bei der geringsten Berührung.
- Man kann sie nicht vom NH_3 befreien, auch nicht im Vakuum, da dabei ein Zerfall in 2NH_3 und N_2 und 3I_2 stattfindet.

Stickstoff-Fluoride

- **NF_3**
 farbloses, in H_2O und KOH praktisch unlösliches Gas
 wird durch Abkühlung zu einer klaren leicht beweglichen Flüssigkeit
 reaktionsträg
 Reaktion mit H_2 mit Zündung: scharfer Knall und rötlich-violettes Leuchten:
 $\text{NF}_3 + 3 \text{H}_2 \rightarrow \text{N}_2 + 6 \text{HF}$
 schon bei 70° : $2 \text{NF}_3 + 2 \text{AlCl}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3 \text{Cl}_2 + 2 \text{AlF}_3$
- **N_2F_4** :
 Darst: 2NF_3 über Metalle leiten $\rightarrow \text{N}_2\text{F}_4 + 2 \text{MF}$
 viel reaktiver als NF_3
 Grund: Hydrazin ähnlich \Rightarrow will rotieren, wird aber durch eine Energiebarriere daran gehindert
 Dissoziiert in NF_2 -Radikale (recht stabiles Radikal, gewinkelt ähnlich OF_2)
 $(\text{NF}_2)_2 + \text{Cl}_2 \rightarrow \text{NF}_2\text{Cl}$
- **N_2F_2 Distickstoffdifluorid**
 gasf., trans- und cis-Form
 ab 300° Zerfall in Elemente
 Kation NF_2^+ isoelektrisch zu CO_2

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen - Stickoxide

Stickoxide

Es existieren:

- 3 Oxide vom Typ NO_n
- 6 Oxide vom Typ N_2O_n
- 3 weitere instabile : N_4O , N_2O_4 , N_4O_2

Oxide und Oxosäuren des Stickstoffs sind in den Oxidationsstufen I bis V bekannt.

a) NO

- Gleichgewicht: $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}$
bei 2000 K 1 Vol% NO
3000 K 5 Vol% NO

Abkühlung des 3000 K warmen Reaktionsgemisches muß schnell erfolgen als das Gleichgewicht mit einer Neueinstellung zugunsten der Edukte reagieren kann (Abschrecken unter 700° (NO metastabil), bei niedriger Temp. geringe Zerfallsgeschwindigkeit)

- dimerisiert zu N_2O_2 , man erhält Gemisch aus cis (stabiler) und trans-Form
 $\text{O}=\text{N}-\text{N}=\text{O}$
 - in flüssigem Zustand neigt das Dimer zur Disproportionierung: $2 \text{N}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_3 + \text{N}_2\text{O}$
 - neigt zu Bildung lockerer Additionskomplexe mit Metallsalzen $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_5\text{NO}]^{2+}$
 - in Wasser wenig lösliches Gas
 - Darstellung bei hohen Temperaturen aus den Elementen, endotherme Reaktion (+90kJ/mol)
 - selbst bei 300°C erst 4% Ausbeute
 - heute: Zwischenprodukt bei Ostwald-Verfahren:
 $4 \text{NH}_3 + 5 \text{O}_2 \xrightarrow{\text{Pt/Rh} + 850^\circ\text{C}} 4 \text{NO} + 6 \text{H}_2\text{O}$
 - unpaare Zahl von Elektronen (1 e im p^* Orbital), paramagnetisch
 - keine befriedigende Lewis-Formel, nur über MO zu erklären
 - gibt es das ungepaarte Elektron ab, entsteht eine 3fach-Bindung
 - NO ist mäßig reaktiv oder sehr reaktionsfähig, farblos, metastabil
 - streift den Katalysator nur 10^{-4} Sekunden, sonst würde es in die Elemente zerfallen
 - Problem bei der Darstellung: Pt geht ab durch den Kamin.
 - bei tiefen Temperaturen dimerisiert es
 - mit Sauerstoff: spontane Bildung von NO_2
 - mit F_2 / Cl_2 / Br_2 -Bildung von Nitrosylhalogeniden (NOX)
 - Nitrosylhalogenide reagieren mit gewissen Lewis-Säuren wie BF_3 unter Bildung von Nitrosyl-Kationen (NO^+)
 - NO^+ hat 1 e im p^* Orbital weniger, deshalb ist die Diss.energie von N-O im Nitrosyl größer als im NO
 - NO^+ ist isoeel. zu CO und CN^-
- Nitrosylschwefelsäure $\text{NO}^+ \text{HSO}_4^-$ ist Zwischenprodukt beim Bleikammerprozess.

b) N_2O Lachgas

- Darstellung: vorsichtiges Erhitzen von Ammoniumnitrat (200°C) sonst explosiv
- farbloses, wenig reaktives Gas
- ab 500° Zersetzung in Elemente, weshalb es die Verbrennung unterhält
- Narkosemittel, Treibgas für Spraydosen
- lineares Molekül, mesomer und isoelektronisch zu CO_2

b) Distickstofftrioxid N₂O₃

- blaue Flüssigkeit
- Darstellung aus NO und NO₂ bei -20°C
- instabil, zerfällt durch Abkühlen auf -100° wieder zu NO und NO₂
- Da NO und NO₂ unpaare Elektronen besitzen, können sie unter N-N-Bindung assoziieren.
- Anhydrid der HNO₂
- löst sich in Alkali-OH-Lösung unter Bildung des Nitrit-Ions (NO₂⁻)
- **Cu + verd. HNO₃ ---> NO**
- **Cu +konzentrierte HNO₃ ---> NO₂**
- **Cu + halbkonzentrierte HNO₃ ---> NO + NO₂ ---(abkühlen) ---> N₂O₃**
- Darstellung aus NO₂ + NO
- nur bei niedriger Temp. als tiefblaue Fl. beständig
- siedet zw. -40° und +3°C unter Bildung von NO- und N₂O₃-haltigem Dampf, der mit steigender Temp. immer mehr NO₂ enthält.
- Struktur nicht gewinkelt (wie HNO₂), sondern planar, deshalb farbig
- in festem Zustand liegt es vielleicht als NO⁺ NO₂⁻ vor.

c) NO₂

- Darstellung Labor: Cu + konzentrierte HNO₃
- therm. Zersetzung von Schwermetallnitrat: **Pb(NO₃)₂ ---> 2 NO₂ + PbO + ½ O₂**
- Das paramagnetische NO₂ erreicht durch Aufnahme oder Abgabe eines Elektrons eine gerade Elektronenanzahl. Die Abstufung der **Bindungswinkel** ist dabei von der Anzahl der freien Elektronen abhängig.
- Bindungswinkel:

NO ₂ ⁺ :	180°
NO ₂ :	134°
NO ₂ ⁻ :	115°
- Der Doppelbindungscharakter nimmt dabei ab.
- Oxide der Oxstufe sind starke Oxmittel, E° (NO₂/HNO₂) = 1,07
- gewinkelte Struktur (134°, also weniger als beim Ozon, da sp²-AO des N mit einem einzigen e⁻ besetzt ist
- Gleichgewicht mit Dimer **N₂O₄**
- braunes, sehr giftige, korrodierendes Gas
- ungerade Elektronenzahl, paramagnetisch
- Dimer ist diamagnetisch und farblos
- Gleichgewicht: bei hoher Temperatur (bei 100° 90%, ab 135°C 99% NO₂)
- Smp. -11°C, Sdp. 21°C
- am Smp. liegt Großteil als **N₂O₄** vor
- Darstellung im Labor durch therm. Zersetzung von Bleinitrat
- Darstellung techn: Zwischenprodukt der HNO₃-Prothese
- Oxidationsmittel, unterhält die Verbrennung
- bei tiefer T steht N₂O₄ mit einem anderen N₂O₄ im Gleichgewicht (kovalentes Nitrosylnitrat: **O=N-ONO₂**)
- wie das NO kann auch NO₂ sein Radikal leicht abgeben und bildet dann salzartige Nitryl- oder kovalente Nitronium-Verbindungen: **F₂ + NO₂ ---> 2 NO₂F**
- Diese sind starke Lewis-Säuren und dem CO₂ isoelektronisch.

d) N₂O₄

- Im gasf. Zustand herrscht die planare Molekülart b), die mit der instabileren a) in Gleichgewicht steht, vor.
Im flüssigen und gelösten Zustand gewinnt die Form a) an Bedeutung, bzw. die ionogene Form c) (Nitrosylnitrat)
- Das isomere Dinitrosylperoxid (ONO-ONO) erhält man durch Einleiten von NO in flüssigen Sauerstoff.
- unterhält die Verbrennung durch O₂-Abgabe wesentlich stärker als N₂O und NO
- N₂O₄ kann als gemischtes Anhydrid salpetriger und Salpetersäure aufgefaßt werden, dementsprechend reagiert es mit Alkali-OH unter Bildung von Nitrit und Nitrat und vor allem mit H₂O unter Bildung der Säuren.

e) N₂O₅

- heftige Reaktion mit Wasser zu HNO₃
- instabil, zerfällt bei Erhitzen oder einfach so ohne fremde Hilfe
$$\text{N}_2\text{O}_5 \rightarrow \text{NO}_2 + 1/2 \text{O}_2$$
- stark oxidierend
- ionogene Form möglich: Nitrylnitrat
- Anhydrid der Salpetersäure
- Darstellung: Dehydratisierung der HNO₃ mittels Phosphorpentoxid P₄O₁₀
- farblose, kristalline Substanz
- sublimiert bei 33°C
- im Dampf planare Moleküle, in festem Zustand ionisch aus NO₂⁺ und NO₃⁻
- NO₂⁺ ist linear, isoelektronisch zum CO₂ und N₃⁻

f) NO₃

- entsteht aus NO₂ bei überschüssigem O₂
- nur bei tiefer Temperatur beständig
- Zwischenprodukt der thermische Zersetzung von N₂O₅ (zu NO₂ und NO₃)
- Zerfall: $2 \text{NO}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{O}_6 \rightarrow 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Sauerstoff-Verbindungen - Oxosäuren

- HNO_n oder H_3NO_n oder $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_n$ denkbar
- Innerhalb der Reihen wächst die Säurestärke mit zunehmendem n

Untersalpetrige Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$

- Ion dazu $(\text{N}_2\text{O}_2)^{2-}$ heißt Hyponitrition
- Hyponitrite erhält man durch Reduktion von Nitrit mit Na-Amalgam

Salpetrige Säure HNO_2

- instabil gegen Disproportionierung, deshalb nicht rein isolierbar
- wässrige Lösungen durch wässriges Nitrit mit starker Säure darstellbar
- entsteht auch beim einleiten von NO und NO_2 in Wasser
- schwache Säure
- Reduktions- und Oxidationsmittel
- Nitrit NO_2^- ist isoelektronisch zum Ozon und zum SO_2 (je nach Buch), besitzt gewinkelte Struktur
- HNO_2 -Molekül kann nur in der Gasphase als stabiles Teilchen nachgewiesen werden
- Nur in saurer Lösung disproportionieren Nitrite leicht zu NO und NO_3^-
- Diazoniumsalze
- org. Derivate der Salpetrigen Säure
- für Azofarbstoffe
- Nur in verdünnten kalten wässrigen Lösung und in Form Ihrer Salze beständig.
- auch in der Gasphase isolierbar, aber nicht im Flüssigen
und: $3\text{HNO}_2 \rightarrow \text{HNO}_3 + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$
- In Folge der Hydrolyse der wässrigen Lösung enthalten diese freie salpetrige Säure und sind nicht haltbar.
- kann als schwache Base wirken (Bildung von H_2NO_2^+ und schließlich $\text{H}_3\text{O}^+ + \text{NO}^+$)
- Übergießt man Nitrite ($2\text{NaNO}_2 + 2\text{H}_2\text{SO}_4(\text{konz}) \rightarrow 2\text{NaHSO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{N}_2\text{O}_3$
 $\text{N}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{NO} + \text{NO}_2$)
- Unterscheidung zu Nitraten, da diese nicht dergestalt reagieren.
- 2 Tautomere: Proton am O oder am N. In Gasphase nur die am O (Am A...)
Es leiten sich aber 2 Reihen isomerer Organischer Derivate ab:
Nitroverbindungen: R- NO_2
Salpetrigsäureester: RO-NO
- Genauso verhält's sich bei Komplexreaktion
- Es gibt analog der Salpetrigsäureester auch HONO (in Gasphase cis und trans)

Salpetersäure (Felsensalzsäure)

Darstellung: Ostwald (600-700°) + Umsetzen von Chilesalpeter mit H_2SO_4

Darstellung über Ostwald-Verfahren, wobei NO mit O_2 zu NO_2 reagiert, dieses disproportioniert mit H_2O in Rieseltürmen zu NO_3^- und NO , überschüssiger Sauerstoff oxidiert NO sofort zu NO_2
 HNO_3 so 69%ig, höhere Reinheit nur mit wasserziehenden Mitteln.

Ostwald: NO wird beim Abkühlen mit O_2 zu NO_2 , dann zu N_2O_4 . N_2O_4 wird in Rieseltürmen mit H_2O zu HNO_2 und HNO_3 umgesetzt. Die HNO_2 zersetzt sich leicht in HNO_3 und NO (NO reagiert mit Restsauerstoff zu NO_2).

Hochkonzentrierte (99%) HNO_3 entsteht:

- a) Wenn man NO in Anwesenheit von reinem O_2 unter Druck in eine wässrige Lösung von HNO_3 presst.
 b) mit wasserziehenden Mitteln (Vakuumdestillation)

- Oxidierende und basische Eigenschaften treten vor allem in konzentrierten Lösungen auf. Saure in verdünnter Lösung
- Obwohl die Existenz der Ortho-Nitrate bewiesen (Na_3NO_4), ist die Ortho-Salpetersäure des wissenschaftlichen Beweises (noch) überfällig (H_3NO_4).
- Nitrylverbindungen sind O_2NX (=Nitroverbindungen)
Nitrierung ist die Übertragung der Nitrogruppe
- thermodynamisch wenig stabil, zersetzt sich unter Lichteinfluss
- planares Molekül wie Nitrat-Ion, mit Winkelverkürzung!
- Nitration ist symmetrisch gebaut, durch Delok. stabilisiert => Abgabe eines H^+ exergonisch.
- gegenüber wesentlich stärkeren Säuren wirkt HNO_3 jedoch als Base. Dabei entsteht H_2NO_3^+ , unter Wasserabspaltung werden NO_2^+ gebildet => Verwendung in der OC für Nitrierung von Aromaten
als Folge des basischen Charakters hat HNO_3 die größte Autoprotolysekonstante und protolytisiert:

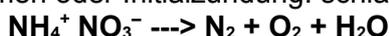
$$2 \text{HNO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2^+ + \text{NO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$$
- starkes Oxidationsmittel
- farblose Flüssigkeit, Sdp. 83°C , Zersetzung durch Licht unter Bildung von NO_2
- Mit Wasser bildet sich ein Azeotropes Gemisch mit 69% HNO_3 , hochkonzentrierte HNO_3 kann nicht destilliert werden, sondern entsteht durch N_2O_4 und H_2O .
- Darstellung Labor: Erhitzen von NaNO_3 mit konzentrierter H_2SO_4
- starke Säure, kräftiges Oxidationsmittel (Mehrzahl der Nichtmetalle, alle Metalle außer wenige Edelmetalle (Au, Pt))
- Eisen, Chrom und Aluminium werden von HNO_3 passiviert.
- Bei Oxidationsreaktion mit HNO_3 entstehen Stickstoffverbindungen statt H_2
- Art der entstehenden Verbindung hängt ab von Temperatur, Konzentration der Säure, Konzentration und Art des Stoffes häufig ist NO das Hauptprodukt.
- Starkes Oxmittel, aber starke pH-Abhängigkeit des Redoxpotentials (geringe Konz: nur schwaches Ox-Mittel)
- Leicht entzündliche Substanzen wie Holzwolle können durch HNO_3 entzündet werden.
- Königswasser ist $\text{HNO}_3:\text{HCl}$ (1:3), dies ist ein noch stärkeres Oxmittel. Die Oxidationskraft ist auf freies Chlor zurückzuführen. In dieser Form werden alle Metalle (auch das königliche Gold) angegriffen.
- Verwendung: Sprengstoffherstellung (Nitroglycerin, Trinitrotoluol)

Nitrat: NO_3^-

Erhitzen von Nitratsalzen über den Smp hinaus setzt O_2 frei, es bildet sich Nitrite NO_2^- .

Sämtliche Nitrate sind in Wasser löslich.

Ammoniumnitrat: toller Dünger, bei langsamen Erwärmen zerfällt es in N_2O und H_2O , bei raschem Erwärmen oder Initialzündung: schlagartige Zersetzung:



Hyposalpertrige Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$:

- Trans- und Cis-Form. $\text{HON}=\text{NOH}$
- von Cis nur Salze bekannt
- Darstellung aus Nitrit und NaAmalgam

Oxohyposalpertrige Säure $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$

Die Reaktionen von $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_2$ zu N_2O und von $\text{H}_2\text{N}_2\text{O}_3$ zu NO (jeweils mit H_2O) sind nicht umkehrbar. Die Stickoxide sind hier also nicht die Anhydride der Säuren.

Hydroxylamin NH_2OH

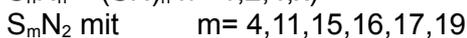
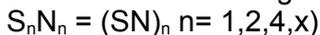
- lange, dünne, geruchlose, durchsichtige Kristall (farblos!)
- 2 Tautomere, aber praktisch nur eine Form vorhanden
- Zersetzt sich leicht bei Erwärmung, oberhalb 100° PenK:
- $3\text{NH}_2\text{OH} \rightarrow \text{NH}_3 + \text{N}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
- Auch in wässriger Lösung findet Zersetzung statt, und zwar in alkalischer zu NH_3 und N_2 , in saurer zu NH_3 und N_2O .
- Reduktions- und Oxiadtionsmittel

Nitrosylverbindungen

- Nitrosoverbindungen haben die Formel NOX
- HONO ist demzufolge auch eine ($\text{X}=\text{OH}$, na? Dämmerts)
- Nitrosylchlorid ist gleichzeitig Anhydrid der Salpetrigen- und der Salzsäure:
 $\text{ONOH} + \text{HCl} \rightarrow \text{ONCl} + \text{H}_2\text{O}$
- Salpetrige Säure ist ein Nitrosierungsmittel (Übertragung der NO -Gruppe (= Nitrosogruppe))

Stickstoffverbindungen: Stickstoff-Schwefel-Verbindungen

N bildet S-Verbindungen:

**Schwefelnitride S_2N_2** 

Elemente der 5. Hauptgruppe: Arsen, Antimon und Bismut

Arsen und Antimon kommen in jeweils drei Modifikationen vor:

gelbe Modifikation

- instabil
- entsteht durch Abschrecken von As-Dampf mit flüssigem Stickstoff
- Struktur wie weißes P₄ (z.B. As₄)
- auch in Schwefelkohlenstoff löslich
- gelbes Arsen wandelt sich schnell in graues Arsen um

graues Arsen und graues Antimon

- entsprechend dem schwarzen Phosphor und sind dem metallischen Bi isomorph
- alle drei besitzen Schichtstrukturen von relativ hoher Dichte und zeigen relativ gute elektrische Leitfähigkeit (As=Halbleiter)
- Von Arsen und Antimon kennt man auch instabile schwarze Modifikation
- Schichtenstruktur
- gleiche Schichtenstruktur findet man bei Sb und Bi
- kürzesten Abstände zwischen Atomen einer Schicht und zwischen den Schichten werden zum Bi hin immer ähnlicher
- Bi-Atom von 6 nächsten Atomen umgeben, drei innerhalb derselben Schicht, drei aus der nächsten Schicht (nur 15% weiter entfernt)
- Bindungsverhältnisse als Zwischenzustand zwischen kovalenter und metallischer Bindung ansehen
- Elementares Bi geht beim Schmelzen eine Volumenkontraktion ein als Folge der lockeren Kristallstruktur
- As, Sb, Bi sind spröde, metallischer Glanz, stromleitend

Darstellung von As, Sb, Bi:

- kommen in der Natur gelegentlich gediegen (als Element) vor, aber nur Bi in relevanter Menge
- Red. der Oxide mit C bei hoher Temp.
- Oxide fallen im Flugstaub bei Aufarbeitung von Blei- und Cupfererzen (u.a.) an oder durch Rösten der sulfidischen Erze As₂S₃ und Sb₂S₃ an Luft
- As auch durch Erhitzen von Arsenopyrit (FeAsS) unter Luftausschluss

Vorkommen und Anteil in der Erdkruste:

Stickstoff:	0,0046 / 0,03	N ₂ (Luft); NaNO ₃ (Chile-Salpeter); Eiweißstoffe der Tier- und Pflanzenwelt
Phosphor:	0,12	Ca ₃ (PO ₄) ₂ (Phosphorit); Ca ₅ (PO ₄) ₃ (OH, F, Cl) (Apatit)
Arsen:	5 · 10 ⁻⁴	FeAsS (Arsenopyrit, Arsenkies) As ₄ S ₄ (Realgar); As ₂ S ₃ (Auripigment); As ₄ O ₆ (Arsenolith); elementares As („Scherbenkobalt“); in Erzen von Sn, Pb, Co, Ni, Cu, Ag, Au, Zn
Antimon:	5 · 10 ⁻⁵	Sb ₂ S ₃ (Grauspießglanz); Sb ₄ O ₆ S Narmontit); als Bestandteil in Erz von Pb, Cu, Ag, Hg
Bismut:	1 - 10 ⁻⁵	Bi ₂ S ₃ (Bismutglanz); Bi ₂ O ₃ (Bisrocker) ; in Erzen von Sn , Pb, Co, Ni, Ag, Au

Arsan, Stiban, Bismutan (XH₃)

- sehr giftige Gase, AsH₃ ist giftiger als PH₃
- haben keine basischen Eigenschaften und bilden keine Salze mit Säuren
- Darstellung: Hydrolyse der Arsenide, Antimonide und Bismutide
- Ausbeute nimmt zum BiH₃ ab.
- Stabilität nimmt zum BiH₃ ab. BiH₃ zerfällt bei Raumtemperatur in die Elemente, AsH₃ und SbH₃ zerfallen erst bei Erwärmung.
- Marshsche Probe: Arsan oder Stiban durch ein Glasrohr leiten, am Glasrohr scheidet sich As oder Sb ab.

Metallverbindungen von As Sb Bi

- manche Arsenide der Übergangselemente sind metallähnlich und Halbleiter
- einige Antimonide kommen als Mineralien in der Natur vor (NiSb, Ag₃Sb)

Bismutverbindungen

- Als deutlich metallisches Element verbindet sich Bi mit Halogenen und Schwefel direkt zu Halogeniden und Sulfiden. Diese haben teilweise wie BiF₃ deutlichen Salzcharakter.
- E° ist positiv (0,2 V), Metall löst sich nicht in verdünnter HCl. In oxidierenden Säuren HNO₃ entstehen Bi³⁺-Ionen.
Mit Hydroxid-Lösung entstehen schwerlösliche Bi(III)hydroxide. Durch Erwärmen gehen diese in BiOOH über, weiteres Erwärmen zu Bi₂O₃.
Durch Weiteroxidation bildet sich wenig stabiles Bi(V)oxid (spaltet leicht Sauerstoff ab).
- BiO⁺ (Bismutylion) ist als Nitrat durch Behandlung von Bismut(III)-oxid mit HNO₃ erhältlich und sehr beständig.

Schwefelverbindungen von As und Sb

- Darstellung: Zusammenschmelzen des Elementes mit Schwefel
- As: As₄S₄ (rot) Realgar, As₄S₆ (zitronengelb), As₄S₁₀ (hellgelb)
- Sb: Sb₂S₃ (orangerot), Sb₂S₅. Darstellung auch durch Antimonat oder Antimonitlösung mit H₂S.

Metallverbindungen von As Sb Bi

- mit Bi reagieren Metalle nur in geringem Maße
- es entstehen Arsenide, Antimonide, Bismutide
- GaAs ist Halbleiter mit technisch interessanten Eigenschaften. Es wird zur Herstellung von Solarzellen verwendet (3,5-Verbindung!)

Oxide und Oxosäure von Arsen, Antimon und Bismut

- Erhitzen an Luft führt zur Bildung des Oxids mit Oxzahl III ($\text{As}_4 \text{O}_6$ $\text{Sb}_4 \text{O}_6$ $\text{Bi}_2 \text{O}_3$)
- die wichtigsten sind $\text{As}_4 \text{O}_6$ $\text{Sb}_4 \text{O}_6$, sind dem P_4O_6 Molekül analog gebaut.
- $\text{Sb}_4 \text{O}_6$ tritt noch in einer weiteren rhombisch kristallisierenden Form auf, die hochmolekulare Ketten enthält.
- $\text{As}_4 \text{O}_6$ $\text{Sb}_4 \text{O}_6$ entstehen durch Verbrennung der Elemente
- Basizität nimmt zu (von As bis Bi)

- **Arsenik (III) $\text{As}_4 \text{O}_6$** schwach sauer durch Bildung arseniger Säure $\text{H}_3 \text{AsO}_3$ (in reiner Form nicht isolierbar)
- in Lösung von Basen werden Arsenite erhalten
(mit folgenden Anionen: $\text{H}_2 \text{AsO}_3^-$, HAsO_3^{2-} , AsO_3^{3-})
- $\text{As}_4 \text{O}_6$ Aufbau wie $\text{P}_4 \text{O}_6$ sowie polymere Schichtstruktur bekannt
- As(III)oxid und andere As-Verbindungen stark giftig
- **As(V)oxid** besitzt polymere Struktur (nicht wie P_4O_{10})
weniger stabil als As(III)oxid
kann nicht durch Verbrennung der Elemente, sondern nur durch Wasserabspaltung aus H_3AsO_4 erhalten werden
Oxidation mit HNO_3 von $\text{As}_4 \text{O}_6$ führt zur Bildung von Arsensäure ($\text{H}_3 \text{AsO}_4 \cdot \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$). Diese kann zu As_2O_5 dehydratisiert werden.
 As_2O_5 ist auch As oder $\text{As}_2 \text{O}_3$ und O_2 unter Druck herzustellen.
(V)-Oxide sind nicht basisch.
- Arsensäure ähnelt der Phosphorsäure (3protonig), jedoch oxidierend
Auch Arsenate sind entsprechenden Phosphaten ähnlich
- Die Existenz einer Arsenigen Säure H_3AsO_3 ist fraglich.
- Arsensäure: 3 Salze (je Protolysestufe 1) sind bekannt, heißen Arsenite

- **Antimon(III)oxid $\text{Sb}_4 \text{O}_6$**
Antimon bildet pos. geladene Kationen und zeigt damit deutlich ausgeprägten Metallcharakter.
amphoter, löst sich nur in Säuren und Basen, nicht in Wasser
dabei Bildung von Sb^{3+} oder SbO^+ -Salzen bzw. von Antimoniden mit dem Anion $\text{Sb}(\text{OH})_4^-$
löst sich in starken Säuren und Hydroxidlösung
- **Sb(V)oxid** besitzt polymere Struktur (nicht wie P_4O_{10})
weniger stabil als Sb(III)oxid
besitzt keine Molekülstruktur, sondern einen komplizierten Kristallbau mit oktaedrisch koordinierten Sb-Atomen
 $\text{Sb}_2 \text{O}_5$ ist auch Sb oder $\text{Sb}_2 \text{O}_3$ und O_2 unter Druck herzustellen.
(V)-Oxide sind nicht basisch.
Antimon(V)oxid löst sich in Wasser wenig, reagiert dabei sauer, bildet dabei nicht nur H_3O^+ , sondern auch $[\text{Sb}(\text{OH})_6]^-$
- Antimonate sind nicht den Phosphaten ähnlich, ihre Anion ist das Hexa-hydroxo-antimonat ($\text{Sb}(\text{OH})_6^-$ ist isoelektrisch zur Tellursäure $\text{Te}(\text{OH})_6$)
- Bismut(III)oxid
löst sich nur in Säuren (Bildung von Bi^{3+} und BiO^+ -Salzen)
 $\text{Bi}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightarrow \text{Bi}(\text{OH})_3$ (einziges echtes Hydroxid der V. Hauptgruppe)
Bismut(V)oxide sind instabil und spalten leicht Sauerstoff ab.

Arsen

- kein Isotop vorhanden oder bekannt
- besitzt gewissen Metallcharakter, der sich im Auftreten von kationisch polarisierten Ionen (Sulfide und Oxide) zeigt. Dies gilt auch für Sb. Bi kommt nur noch als Kation vor.
- Vorkommen in tausenden von Salzen. z.B. Arsenkies „FeAs₂ · FeS₂“
- Darstellung: Erhitzen des Arsenkies unter Luftabschluß, wobei As sublimiert:

$$\text{FeAsS} \rightarrow \text{FeS} + \text{As}$$

- Modifikationen:

As₄ gelb, fest = kubisch flüssig, instabil $\text{As}_4 \rightleftharpoons \text{As}_2 \rightleftharpoons \text{As}$ Gas

100-200°

As_n schwarz, fest, amorph

270°

As_n grau fest, rhomboedrisch

300°

As_n schwarz fest, ortho-rhomboedrisch

Arsenmodifikationen - graues As = metallisches Arsen

- stahlgrau, metallisch glänzend, stromleitend, hochpolymer
- spröde, leicht zu pulverisieren (entsprechende Form des Sb und Bi auch)
- kann nur unter Veränderung der Struktur schmelzen od. verdampfen
- bei Normaldruck Sublimation
- gewisse Verwandtschaft zur Struktur des schw. Phosphors, identisch mit der rhomboedrischen Hochdruckmodifikation des P
 parallel übereinanderliegende As-Doppelschichten, die durch gewellte 6-Ringe gebildet werden
 Übereinanderlagerung der Schichten ist recht dicht.
 Zwischen den Doppelschichten sind noch Kräfte wirksam, die für Lichtreflexion und Leitfähigkeit verantwortlich sind.

Arsenmodifikationen - gelbes As

- As-Dampf abschrecken mit fl. Luft
- nicht stromleitend, löst sich in CS₂
- wachsweiche kub. Kristalle
- wie P₄ tetraederförmig
- As-As-Abstand 240 pm. As-As-Bindung ist schwächer als P-P-Bindung, da AR größer
 => Umwandlung in graues As schon bei Zimmertemperatur (weniger beständig als P₄ weiß)
- Umwandlung ist lichtempfindlich, selbst bei -180°C noch sehr schnell.

schwarzes As

- kondensiert man As-Dampf auf 100-200° heiße Flächen, bildet sich die amorphe schwarze Modifikation (glasartig, hart, spröde, entspricht rotem P)
- mit Hg-Kat und 100-175°C entsteht orthorhombische schwarze Modif. (entspricht schwarzem P)

braunes As

- Mischpolymerisat, entsteht bei Red. von As-Verb. in wässriger Lösung, wenn einige Valenzen mit OH⁻ abgesättigt sind.

Chemische Eigenschaften von As

- Verbrennt an der Luft bläulich \rightarrow As_2O_3
- mit Chlor: Verbrennt unter Feuererscheinung.
- mit stark ox. Säuren (Königswasser, HNO_3) wird As zu As-Säure
mit weniger stark ox. Säuren (verd. HNO_3) bildet sich Arsenige Säure
- gegenüber elektronegativeren Partner hauptsächlich Oxstufe -III, gegenüber elektropositiveren +III
- Tendenz zu dp-pp und pp-pp ist geringer als bei P
- keine Verb. mit kationischem As bekannt
- Metallarsenide mit Anionen (kovalent-ionisch)
- Verwendung als Legierungsbestandteil, Herstellung von GaAs und InAs in Halbleitern

Arsenverbindungen: Arsen-Wasserstoff-Verbindungen (= Arsan)

- **$\text{As}(\text{OH})_3 + 6\text{H} \rightarrow \text{AsH}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$** (auch Marsh'sche Probe)
- Darstellung auch aus Arsenid (wie NH_3):
 $\text{Zn}_3\text{As}_2 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 3\text{ZnSO}_4 + 2\text{AsH}_3$
- Eigenschaften: farblos, giftig, Gas, pyramidal gebaut
- zerfällt beim Erhitzen: **$\text{AsH}_3 \rightarrow \text{As} + 3/2\text{H}_2$** (As-Spiegel im Glasrohr)
Vorsicht: die Marshsche Probe klappt auch mit Sb!
mit Hypochloridlösung löst sich As ab, Sb nicht
- verbrennt mit blauer Flamme zu Wasser und As_2O_3
- keine basischen Eigenschaften
- stark reduzierend in wässrigen Lösungen

Arsenverbindungen: Arsen-Halogen-Verbindungen

- 3 Typen: AsX_3 AsX_5 As_2I_4
- Darstellung aus den Elementen, bis auf
 AsF_3 (aus As_2O_3 mit HF),
 AsCl_5 durch photochem. Chlorierung von AsCl_3
- AsF_3 schwächere Lewis-Base als PF_3 , elektrisch leitend, flüssig
- AsCl_3 rauchende Flüssigkeit
- AsBr_3 farblose Kristalle
- AsI_3 rote Kristalle
- AsF_5 als einziges gasförmige, starke Lewis-Säure

Arsenverbindungen: Arsen-Sauerstoff-Verbindungen

- 2 Sauerstoffsäuren:
Arsensäure: As(V)Säure H_3AsO_4 (Salze Arsenate, Anhydrid As_2O_5)
Arsenige Säure: As(III)Säure H_3AsO_3 (Salze Arsenite, Anhydrid As_2O_3)
- gemischtes Anhydrid As_2O_4 gibt es

Arsen(III)oxid (Arsenik)

- As_2O_3 durch Verbrennung von As an Luft oder mit verd. HNO_3
- amorphe Form lagert sich langsam in prozellanartiges Agglomerat um.

Arsenige Säure

- Aufbau nicht wie bei phosphoriger Säure, sondern $\text{As}(\text{OH})_3$ wie $\text{B}(\text{OH})_3$
- in freiem Zustand nicht bekannt
- oxidierend und reduzierend (wie As_2O_3)
- Verwendung als Gift (Mäuse, Ratten, Krimis)
- hat etwa die Stärke der Borsäure

Arsen(V)oxid

- Darstellung nur durch Entwässern von As-Säure, nicht durch Verbrennung des Oxids
- weiße feinpulverige, an feuchter Luft zerfließende Masse
- viel unbeständiger als P_4O_{10} leichter zu As zu red.

Arsensäure

- mittelstark wie Phosphorsäure, 3protonig
- Oxidationsmittel (i.Gs. zu Phosphorsäure)

Antimon

- Vorkommen als Erz, hauptsächlich Grauspießglanz Sb_2S_3 , z.T. gediegen
- 57% ^{121}Sb ; 43% ^{123}Sb
- Darstellung $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 3 \text{Fe} \rightarrow 2 \text{Sb} + 3 \text{FeS}$
oder aus Oxid Sb_2O_4 mit C reduziert
- Modifikationen:
As₄ gelb, fest unbekannt flüssig, instabil $\text{Sb}_4 \rightleftharpoons \text{Sb}_2 \rightleftharpoons \text{Sb}$ Gas

Abschrecken

Sb_n schwarz, fest, amorph

0°

Sb_n grau fest, rhomboedrisch

- Hochdruckmodifikation (wie beim P) Bildung bei 85000 bar mit primitiv-kub. Struktur, bei weiterer Erhöhung des Drucks auf 100.000 bar Übergang in hex-dicht-AP (wie beim P)

Modifikationen des Antimon - graues Sb

- spröde, silberweiß, leicht pulverisierbar, elektrisch leitf. Substanz
- Schmilzt unter Volumenkontraktion
- Kristallstruktur analog graues As (gewellte 6-Ringe bilden Doppelschichten)

Modifikationen des Antimon - schwarzes Sb

- entspricht rotem P und schwarzem As
- entsteht durch Aufdampfen von Sb auf gekühlte Fläche
- Da Atome recht groß, ist Bindung zwischen ihnen so schwach, daß das amorphe Netzwerk sich schon bei 0°C in graues Sb umwandelt.
- Amorphe Sb-Phase leitet wie amorphes glasiges As den Strom NICHT.
- Es gibt kein Sb₄, entsprechend weißem P und grauem As. Gasf. Sb₄-Moleküle sind so instabil, daß selbst beim Abschrecken in flüssiger Luft sofortige Umwandlung in polymere amorphe Phase erfolgt.
- es gibt auch exploding Antimon, Darstellung bei E-Lyse von SbX₃ in tiefen Temperaturen
- verbrennt mit bläulich-weißer Flamme zu Sb₂O₃
mit Cl₂ zu SbCl₅
- in Verb. fast nur +III und +V,
- Fünfwertiges Sb zeigt in saurer Lösung große Tendenz zum Übergang in +III, daher gutes Oxidationsmittel
- -III in Metallantimoniden Na₃Sb
- stärkerer metallischer Charakter als As
- bes. viele anionische Antimonide bekannt
- Verwendung für Legierungen, macht weiche Metalle hammerhart

Antimonverbindungen: Antimon-Wasserstoff-Verbindungen

Antimon-H SbH_3

- Darstellung: $\text{Sb(OH)}_3 + 6 \text{H} \rightarrow \text{SbH}_3 + 3 \text{H}_2\text{O}$
- farbloses giftiges Gas, pyramidal,
- stark endotherm => explosionsartig Zersetzung in Elemente bei Entzündung
- Eigenschaften ganz ähnlich AsH_3

Antimonverbindungen: Antimon-Halogen-Verbindungen

- 2 Typen: SbX_3 SbX_5
- Darstellung aus den Elementen, bis auf SbF_3 (aus Sb_2O_3 mit HF), SbCl_3 aus $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6 \text{HCl}$
- SbF_3 starke Lewis-Säure
farblose Kristalle
- SbCl_3 farblose Kristalle, Antimonbutter
- SbBr_3 farblose Kristalle
- SbI_3 rubinrote Tafeln
- SbF_5 farblose ölige Flüssigkeit, starke Lewis-Säure
- SbCl_5 farblose rauchende Flüssigkeit, zersetzt sich ab 150° in Trichlorid und Chlor

Antimonverbindungen: Antimon-Sauerstoff-Verbindungen

- 2 Sauerstoffsäuren
 Sb(V) Säure H_3SbO_4 (Salze Antimonate, Anhydrid Sb_2O_5)
kommt nur als wasserreiche Form als $\text{H}_3\text{SbO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ vor

Antimonige Säure: Sb(III) Säure H_3SbO_3
(kommt nur in Form ihrer Salze vor: Antimonite, Anhydrid Sb_2O_3)
gemischtes Anhydrid bekannt: As_2O_4

Sb(III) oxid Sb_2O_3

- kommt kubisch und rhombisch vor
- Darstellung: Verbrennen von Sb an der Luft
- weißes wasserunlösliches Pulver
- Dampf besteht aus Sb_4O_6 -Molekülen, identisch P- und As-Oxid
- Erhitzen an Luft => Weiterox. zu Sb_2O_4
- amphoter, bas. Charakter schwach

Sb(III) säure Sb(OH)_3

- fraglich, ob sie in wässriger Lösung existiert, da Bildung weißer gallertartiger Niederschläge

Sb(V) oxid Sb_2O_5 und Säure

- Darstellung durch Entwässern von Sb-Säure
(das sind genauer gesagt Antimonoxid-Hydrate: $\text{Sb}_2\text{O}_5 \cdot x \text{H}_2\text{O}$)
- Darstellung der Säure durch Hydrolyt. Zersetzung von SbCl_5
- Pentaoxid und Trioxid gehen über 800° in Sb_2O_4 über

Antimonverbindungen: Antimon-Schwefel-Verbindungen

- Sulfide Sb_2S_3 und Sb_2S_5
- Sb_2S_3 Grauspieß-Glanzmodifikation stärker basisch als As_2S_3
- Sb_2O_5 wurde früher zum Vulkanisieren von Kautschuk verwendet

Bismut

- Vorkommen gediegen und kationisch als Bi_2S_3 (Bismutin, Bismutglanz) und als Bi_2O_3 (Bismutocker, Bismut)
- kein anionisches Vorkommen
- ^{209}Bi , keine weiteren Isotope
- Darstellung: $2 \text{Bi}_2\text{O}_3 + 3 \text{C} \rightarrow 3 \text{CO}_2 + 4 \text{Bi}$
- rötlich-silberweiß glänzendes, sprödes, grob kristallines Halbmetall
- Dichte 9,8, elektr. Leitf. $9,4 \cdot 10^3 \text{ [1/W}\cdot\text{cm]}$
- rhomboedr. Struktur entspricht der des As und Sb, sehr kurzer Abstand zwischen den Doppelschichten, sodass man schon fast von Metallstruktur sprechen kann.
- Bi-Dampf (1600°C) besteht auch aus Bi_4 und Bi_2 -Molekülen
- kein Bi_4 als Feststoff bekannt gleich wie bei Sb
- bei Rotglut verbrennt es mit bläulicher Flamme zu gelbem Bi_2O_3
- mit Halogenen, S, Se, Te verbindet es sich in Hitze direkt, nicht mit N und P
- löslich in oxidierenden Säuren
- Verbindungen leiten sich vorwiegend von +III-Bi ab (-III mit Na, +V mit F möglich)
- ob die Kationen Bi^{3+} tatsächlich frei vorliegen, ist unklar, aber im BiF_3 gut möglich
- Verwendung in Legierungen, Bi-Legierungen schmelzen leicht und werden deshalb für elektr. Sicherungen verwendet.

Bismutverbindungen: Bismut-Wasserstoff-Verbindungen

- **BiH_3** entsteht durch $\text{Mg}_3\text{Bi}_2 + 6 \text{HCl} \rightarrow 3 \text{MgCl}_2 + 2 \text{BiH}_3$
- nur in Spuren, hauptsächlich entsteht Wasserstoff!
Gas kann man auch durch Metallspiegel nachweisen
Darstellung besser: $3 \text{MeBiH}_2 \rightarrow \text{Me}_3\text{Bi} + 2 \text{BiH}_3$
- Bi_2H_4 gibt es nicht

Bismutverbindungen: Bismut-Halogen-Verbindungen

Trihalogenide entstehen alle aus den Elementen

Von Penthalogeniden nur BiF_5 bekannt

BiCl BiBr BiI sind bekannt

Bi-Halogenid-Oxide: BiOX mit allen 4 Halogenen bekannt

Bismutverbindungen: Bismut-Sauerstoff-Verbindungen

- Bi-Salz-Lösung + Alkali-OH bildet Bi(III)oxid-hydrat $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$
- durch Erhitzen Übergang zum monoklinen Bi_2O_3 (Darstellung auch durch Verbrennen von Bismut)
- Bi_2O_3 als einziges der Hauptgruppe polymer und basisch (nur Sb-Oxid amphoter)
- basisches Nitrat: $\text{BiO}(\text{NO}_3) \cdot \text{H}_2\text{O}$
- Kationen $\text{Bi}_6(\text{OH})_{12}^{6+}$ wurde früher als BiO^+ (Bismutylion) bezeichnet, ist in vielen basischen Salzen vorhanden, 6 Bi-Atome sind oktaedrisch angeordnet und durch OH-Gruppen verbunden.
- Bi(V)oxid lässt sich durch Oxidation von Bi_2O_3 gewinnen, ab 100° Abgabe von O_2

Bismutverbindungen: Bismut-Schwefel-Verbindungen

Bismutsulfid Bi_2S_3

- grauspießglanzähnlicherbismutglanz
- Darstellung aus den Elementen
- im Gegensatz zu As und Sb keine sauren Eigenschaften.

Gruppenvergleich der 5. Hauptgruppe

Vergleich des Metallcharakters innerhalb der 5. Hauptgruppe

- nimmt zu
- P kommt in 2 typischen Nichtmetall- und einer schwarzen Modifikation vor, die elektrische Leitfähigkeit besitzt (metallischer Charakter)!
- Bei As und Sb wird die rhomboedrische, graue Modifikation schon zu den Metallen gerechnet
- rhomboedrisches Bi zeigt metallisches Leitvermögen
- Indiz ist außerdem die abnehmende Elektronegativität, sinkende Wert des Smp, sinkende Dissoziationsenergie (zunehmender Übergang der festeren kovalenten in die weniger feste metallischen Bindung sowie aus dem wachsenden Salzcharakter der Halogenide).
- kovalenter Anteil in den Strukturen von As, Sb, und Bi dokumentiert sich in der leichten Pulverisierbarkeit (Sprödmetalle). Metalle hingegen sind duktil.

Vergleich der Wertigkeit innerhalb der 5. Hauptgruppe

- gegenüber H immer 3wertig
- gegenüber negativeren Elementen 3- und 5-wertig
- mit steigender Masse nimmt die 3wertigkeit zu
- P_2O_3 ist im Unterschied zu Bi_2O_3 ein Reduktionsmittel, Bi_2O_5 ist im Gegensatz zu P_2O_5 ein starkes Oxidationsmittel.
- Beständigkeit von Verbindungen gleicher Wertigkeit nimmt mit steigender Atommasse des Z-Atoms im Falle elektropositiver Liganden ab, im Falle elektronegativer Substituenten zu (NH_3 beständiger als BiH_3 , Oxide und Halogenide des dreiwertigen (III) N sind unbeständiger als die des 3wertigen Bi (Vgl. Bildungsenthalpien)).

Vergleich des Redoxverhaltens innerhalb der 5. Hauptgruppe

- vom N zum Bi negativere Potentiale $E_{H_3/E}$
=> Zersetzlichkeit und die Reduktionskraft der Wasserstoffverbindungen steigen stark an

ABER:

vom P zum Bi positivere Potentiale $E_{(III)/E(V)}$
=> wachsende Beständigkeit der III-, sinkende Beständigkeit der V-Oxidationsstufe
=> P(III) ist Redmittel, Bi(V) ist Oxmittel

- Oxstufe +III ist bei Bi beständiger als beim N

Vergleich des Säure-Base-Charakters innerhalb der 5. Hauptgruppe

- Der saure Charakter der Oxide nimmt vom N zum Bi ab:
 N_2O_3 , P_2O_3 , As_2O_3 sind nur Säure-Anhydride, Sb_2O_3 hat daneben basische Charakter, Bi_2O_3 ist basisches Anhydrid
- $\text{EO}_3^{3-} + 3 \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{E}(\text{OH})_3 \rightleftharpoons \text{E}^{3+} + 3 \text{OH}^-$
- Die Dissoziation der vom Oxid abgeleiteten Hydroxidverbindung verschiebt sich mit steigender Atommasse nach rechts.
- N^{3+} , P^{3+} , As^{3+} bilden sich selbst in stark saurer Lösung Nicht
- Sb und Bi bilden über die Stufe $\text{E}(\text{OH})_3$ hinaus Verbindungen EX_3 X= Säurerest mit zunehmendem Salzcharakter
- Umgekehrt hydrolysierten die Verbindungen EX_3 leichter, je schwächer basisch die zugehörige Hydroxidverbindung $\text{E}(\text{OH})_3$ ist.
- So werden PCl_3 und AsCl_3 von Wasser bis zu den zugrundeliegenden Säuren $\text{E}(\text{OH})_3$ zersetzt.
- SbCl_3 : durch Wasser keine vollständige hydrolytische Spaltung, sondern geht in basische Chloride über, die erst von sehr viel Wasser in Antimonige Säure umgewandelt werden.
- BiCl_3 bildet mit H_2O nur noch das Chloridoxid BiOCl .
- Oxide der fünfwertigen Elemente sind alle Säureanhydride. Auch hier nimmt der Säurecharakter ab
 $\Rightarrow \text{HNO}_3$ sehr starke, $\text{HBiO}_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ (nicht frei isolierbar) sehr schwache Säure.
- auffällig ist der hohe Smp. und Sdp. des NH_3 (erwartet $-165/-130^\circ\text{C}$)
 Grund liegt in der Assoziation im festen und flüssigem Zustand, wofür auch die hohe Troutonkonstante spricht.
- bas. Charakter nimmt mit zunehmender Atommasse von E ab
 Grund: Zunahme des s-Charakters des freien Elektronenpaares.